

# **Chromophore für die Zweiphotonenabsorption**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von  
Michael Kröner  
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. Henning Hopf

2. Referentin: Prof. Dr. Monika Mazik

eingereicht am: 12. Januar 2004

mündliche Prüfung (Disputation) am: 30. März 2004

April 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis März 2003 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grahn<sup>†</sup> und Herrn Prof. Dr. H. Hopf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Grahn<sup>†</sup> danke ich für die Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie die stete Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hopf danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe nach dem Tode meines Mentors Herrn Prof. Dr. W. Grahn im August 2001.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BmBF) möchte für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Verbundvorhabens „*Nichtlineare Rastermikroskopie*“ (Förderkennzeichen 13N7927) meinen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders zu erwähnen sind:

Frau G. Werner, Herrn Dr. W. Roth, Frau R. Niesner, Herrn B. Peker, Herrn Prof. Dr. K.-H. Gericke vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig sowie Herrn A. Winkler und Frau Prof. Dr. Müller-Goymann vom Institut für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig für die gute interdisziplinäre Zusammenarbeit bei der Bearbeitung dieses Forschungsvorhabens.

Herrn Dr. D. Scherer von der Universität Bayreuth für die Aufnahme von Zweiphotonenanregungsspektren.

Frau. P. Holba-Schulz und Herrn Prof. Dr. L. Ernst für die Aufnahme zahlreicher hochaufgelöster NMR- und 2D-NMR-Spektren.

Frau I. Knust und Frau K. Kadhim für die Aufnahme der IR- und UV/Vis-Spektren.

Frau D. Döring, Herrn Dr. U. Papke und Herrn Dr. H.-M. Schiebel für die Aufnahme von Massenspektren und Präzisionsmassen.

Frau Dr. I. Dix und Herrn Prof. Dr. P.G. Jones für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau H. Heil, Frau M. Monien und Frau G. Krafft für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. J. Grunenberg für die Durchführung dichtefunktionaler Geometrieoptimierungen.

Herrn Dr. D. Leseberg für die Hilfestellung bei zahlreichen Literaturrecherchen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie für die angenehme Arbeitsatmosphäre und stete Diskussionsbereitschaft sowie den Mitarbeitern der Chemikalienausgabe, der glastechnischen Werkstatt, der Glas- und Geräteausgabe, der Elektronik- und der Feinmechanikwerkstatt für ihre tatkräftige Unterstützung.

Den Praktikanten im organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum: Herrn V. Klaukien, Frau B. Walter, Frau C. Baatz, Frau R. Niesner, Frau C. Goers, Frau J. Hagen, Herrn P. Ott, Herrn A. Buthe, Herrn S. Quentmeier, Herrn C. Wölper, Herrn C. Bork, Frau F. Mansfeld, Frau T. Esatbeyoglu, Herrn M. Brockschmidt und Herrn Uwe Böttcher.

*Meinen Eltern*

*Zum Gedenken an meine Mutter*

*Marianne Kröner*

*02.01.1948 – 14.01.2003*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Funktionelle Farbstoffe – Mehr als nur Farbe .....	1
1.2.	Das Phänomen der Zweiphotonenabsorption.....	2
1.2.1.	Historische Entwicklung.....	2
1.2.2.	Grundlagen der Molekülspektroskopie.....	3
1.2.3.	Optische Nichtlinearität und TPA.....	5
1.2.4.	Zweiphotoneninduzierte Laserrastermikroskopie (TPLSM).....	8
1.2.5.	Weitere Anwendungen.....	11
1.2.6.	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen .....	16
<b>2</b>	<b>Problemstellung und Lösungsansatz.....</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>Synthese der Verbindungen.....</b>	<b>22</b>
3.1.	Darstellung der syn-Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione).....	22
3.1.1.	Mechanistische Details der Synthese von Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dionen....	25
3.2.	Darstellung der Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene.....	27
3.3.	Darstellung der Dibenzothiophene und Dibenzothiophendioxide.....	31
3.3.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	31
3.3.2.	Darstellung der Diarylamine 32 - 40.....	32
3.3.3.	Darstellung der Dibenzothiophenchromophore.....	35
3.3.4.	Darstellung der Tetraaryldibenzothiophendioxid-3,7-diamine.....	35
3.3.5.	Mechanistische Betrachtungen zur reduktiven Aminierung.....	39
3.4.	Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (63).....	41
<b>4</b>	<b>Eigenschaften der Chromophore.....</b>	<b>42</b>
4.1.	Linearoptische Eigenschaften.....	42
4.1.1.	Einphotonen-Absorptionsspektren (UV/Vis-Spektren).....	42
4.1.2.	Fluoreszenzspektren.....	49
4.1.3.	Zusammenfassung.....	58
4.2.	Nichtlinearoptische Eigenschaften.....	59
4.2.1.	Zweiphotonenanregungsspektren (TPE-Spektren) .....	59
4.2.2.	Abhängigkeit des TPA-Koeffizienten von der Anregungswellenlänge.....	62
4.3.	Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen .....	64
4.3.1.	2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (63).....	64
4.3.2.	2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5j)....	65

<b>4.4. Imaging-Experimente.....</b>	<b>69</b>
4.4.1. Messaufbau.....	69
4.4.2. TPLSM-Aufnahmen.....	72
4.4.3. FLIM-Aufnahmen.....	75
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>80</b>
<b>6 Experimenteller Teil.....</b>	<b>85</b>
<b>6.1. Allgemeine Angaben.....</b>	<b>85</b>
<b>6.2. Beschreibung der Versuche.....</b>	<b>88</b>
6.2.1. (syn)-Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione).....	88
6.2.2. Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene.....	99
6.2.3. Dibenzothiophene und Dibenzothiophen-5,5-dioxide.....	109
6.2.4. 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (63).....	134
<b>7 Anhang.....</b>	<b>136</b>
<b>7.1. Röntgenstrukturanalytische Daten .....</b>	<b>136</b>
7.1.1. 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol.....	136
7.1.2. 2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5j)..	138
<b>7.2. Messaufbau zur Messung der TPE-Spektren.....</b>	<b>141</b>
<b>7.3. Weitere TPLSM-Bilder von Fibroblasten.....</b>	<b>142</b>
<b>7.4. TPA-Koeffizienten der Bimane.....</b>	<b>143</b>
<b>8 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>144</b>



### **Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:**

BuLi	=	Butyllithium
CLSM	=	Confocal Laser Scanning Microscopy (Konfokale Laserrastermikroskopie)
DC	=	Dünnschichtchromatographie
DMF	=	Dimethylformamid
DMSO	=	Dimethylsulfoxid
DPPF	=	Bis(diphenylphosphino-)ferrocen
FLIM	=	Fluorescence Lifetime IMaging
SC	=	Säulenchromatographie
TPLSM	=	Two-Photon Laser Scanning Microscopy (Zweiphotoneninduzierte Laserrastermikroskopie)
TPIP	=	Two-Photon induced Photopolymerization (Zweiphotoneninduzierte Photopolymerisation)
TMEDA	=	Tetramethyldiamin
THF	=	Tetrahydrofuran
TDF	=	Tetradeuterofuran
TPA	=	Two-Photon Absorption (Zweiphotonenabsorption)
TPE	=	Two-Photon Excitation (Zweiphotonenanregung)



# 1 Einleitung

## 1.1. Funktionelle Farbstoffe – Mehr als nur Farbe

Natur und Menschen nutzen Farbstoffe seit jeher für die unterschiedlichsten Zwecke. Neben der offensichtlichen ästhetischen Coloration des Körpers, fällt einigen Farbstoffen häufig auch eine biochemische Funktion zu. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Porphyrine. Ihre Absorptionseigenschaften sind mit ursächlich für die Vielfalt des Lebens auf der Erde. Pflanzen nutzen diesen Grundkörper im Chlorophyll zur Photosynthese und auch im tierischen Leben ist das Porphyringerüst Bestandteil wichtiger Stoffwechselantagonisten und beispielsweise im Hämoglobin der Wirbeltiere verantwortlich für den Sauerstofftransport im Organismus<sup>1</sup>. Derartige funktionelle Farbstoffe rücken immer wieder in den Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses. Gerade an den Porphyrinen wurden immer wieder neue physikalische Eigenschaften entdeckt, wodurch diese Farbstofffamilie für andere Anwendungen interessant wurde. Kupferphthalocyanin ist bis heute eins der wichtigsten blauen Farbpigmente. Es ist aber auch der Kernbestandteil des gebräuchlichsten Mediums zur optischen Datenspeicherung, der Compact-Disc. Darüber hinaus gibt es jedoch noch weitere Nutzungsmöglichkeiten. Schichten gerichteter Phthalocyanine leiten unter Lichteinfluß den elektrischen Strom und werden daher in Photovoltaikanlagen genutzt. Und auch in medizinischen Anwendungen kommen Phthalocyanine (Porphyrine) zum Einsatz. Das Photofrin<sup>®</sup>, ein Oligomer aus bis zu acht ether- und / oder esterverknüpfter Porphyrinuntereinheiten spielt eine wichtige Rolle in der photodynamischen Krebstherapie (PDT) zur Behandlung von altersbedingten Makulardegenerationen oder bestimmten Formen des Hautkrebses<sup>2</sup>. Dabei nutzt man eine besondere Eigenschaft der Porphyrine aus. Sie reichern sich bevorzugt im Tumorgewebe an und sind in der Lage bestimmte angeregte Zustände durch die simultane Absorption zweier niederenergetischer Photonen zu erreichen. Aus diesen angeregten Zuständen heraus wirken sie als Szintillatoren zur Bildung von Singulett-Sauerstoff, einem Zellgift, welcher zur Vernichtung des Tumorgewebes führt. Da hier niederenergetisches Licht eines IR-Lasers oder aber auch das normale Sonnenlicht genutzt werden kann, besteht die Möglichkeit dieses Verfahren nicht-invasiv, also ohne chirurgischen Eingriff durchzuführen.

Diese Befähigung zur Zweiphotonenabsorption (engl. Two-Photon Absorption, kurz TPA) haben auch andere Farbstoffe. In den letzten Jahren sind eine Vielzahl interessanter Anwen-

dungen für dieses physikalische Phänomen (und damit auch für alte und neue Farbstoffe) entwickelt worden, die nahezu alle Technologiebereiche abdecken. Trotzdem weiß man hierbei über die Struktur/Eigenschaftsbeziehungen immer noch sehr wenig. Diese Arbeit soll dazu beitragen dies zu ändern. Dazu wurden weitere Farbstoffklassen hinsichtlich ihrer Befähigung zur Zweiphotonenabsorption untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Nutzung dieser Farbstoffe als Färbemittel in der Zweiphotonenlaserrastermikroskopie (engl. Two-Photon Laser Scanning Microscopy, kurz TPLSM), einer Fluoreszenzmikroskopietechnik. Die TPLSM ist ein bildgebendes nichtinvasives Verfahren, das die Möglichkeit bietet, in das Innere lebender Zellen zu blicken. Erste Geräte, die diese Technik nutzen, sind bereits auf dem Markt erhältlich und werden bevorzugt für die biomedizinische Forschung eingesetzt. Im Folgenden soll detailliert auf die TPA und die sich aus ihr ableitenden Anwendungen und Technologien eingegangen werden. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Struktur/Eigenschaftsbeziehungen bekannter Chromophore gelegt werden.

## 1.2. Das Phänomen der Zweiphotonenabsorption

### 1.2.1. Historische Entwicklung

In den dreißiger Jahren gelang einer deutschen Physikerin die theoretische Vorhersage des Phänomens der Zweiphotonenabsorption. Maria GÖPPERT-MEYER prognostizierte 1931<sup>3</sup> die Fähigkeit einiger Moleküle simultan zwei Photonen zu absorbieren, um ein höheres angeregtes Niveau zu erreichen. Da dies jedoch sehr hohe Photonenflußdichten voraussetzt, blieb der experimentelle Beweis aus, bis KAISER et al. 1961 ein entsprechendes Experiment mit Hilfe eines Lasers durchführen konnten<sup>4</sup>. An Europium-dotiertem Feldspat ( $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ) wurde erstmals TPA nachgewiesen. Da es sich bei der TPA um einen nichtlinearen Prozess handelt, gelten andere als die üblichen Auswahlregeln. Darauf beruht die 1967 von PETICOLAS<sup>5</sup> entwickelte Mehrphotonenspektroskopie<sup>6, 7</sup>. Sie liefert zusätzliche Informationen über die energetischen Zustände von Molekülen, die mittels Einphotonenanregung nicht zugänglich sind<sup>8</sup>. Ab Anfang der siebziger Jahre wurden schließlich die ersten organischen Fluoreszenzfarbstoffe untersucht und die Absorptionsquerschnitte von Rhodamin 6G und Rhodamin B bestimmt<sup>9</sup>. Darauf hin entwickelten sich nach und nach eine Vielzahl von Anwendungen, die auf dem Prinzip der Zweiphotonenabsorption beruhen. DENK et al. stellten 1990 die Nutzung in der

TPLSM vor<sup>10</sup>. Diese bildgebende Auflichtmikroskopietechnik stellt insbesondere in der Biochemie und Medizin einen großen Fortschritt für die tägliche Arbeit dar (vgl. Kapitel 1.2.4). Aber erst Ende der neunziger Jahre wurden die ersten Chromophore hinsichtlich ihrer Befähigung zur TPA gezielt optimiert. Triebkraft hierfür war vor allem die Nutzung dieser Substanzen in der Militärtechnik („Optical Power Limiting“ und hochkompakte optische Datenspeicherung sind hier interessant). Eine recht moderne Anwendung ist die 3D-Mikrofabrikation mit der durch gezielte photokatalysierte Polymerisation Mikrostrukturen aufgebaut werden können. Im Kapitel 1.2.5 wird genauer auf die einzelnen Anwendungen eingegangen.

### 1.2.2. Grundlagen der Molekülspektroskopie

Heute existieren eine Vielzahl von optischen Spektroskopietechniken, die es ermöglichen, Informationen über die energetische Lage der elektronischen Zustände organischer Moleküle zu erhalten. Eine generalisierte Übersicht der molekularen Energieniveaus liefert das Jablonski-Diagramm. Die elektronischen Zustände können in Schwingungs- und diese wiederum in Rotationsunterniveaus weiter diversifiziert werden. Das in Abbildung 1 präsentierte Termschema soll die möglichen Übergänge in einem Molekül verdeutlichen. Es verzichtet zur Vereinfachung jedoch auf die Feinaufteilung in Rotationsunterniveaus.

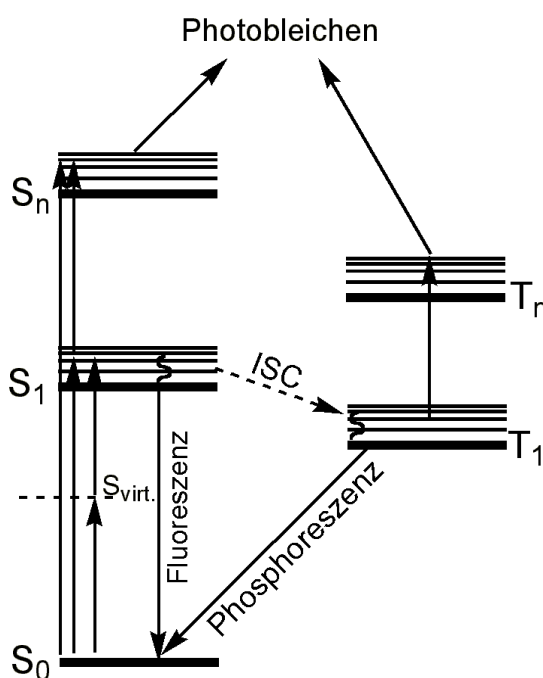


Abbildung 1: Jablonski-Diagramm(vereinfacht)

Aus seinem Grundzustand  $S_0$  geht das Molekül durch Bestrahlen mit Licht in ein höheres Energieniveau  $S_1$  oder  $S_n$  über. Dieses Niveau stellt auch wieder einen Singulettzustand dar. Durch Licht niedriger Intensität ist dies nur durch Absorption eines einzelnen Photons möglich. Die Intensität  $I$  des Lichtstrahls entlang seiner der Ausbreitungsrichtung  $z$  wird durch das Medium aufgrund von Absorptionsvorgängen geschwächt. Dies kann die Differentialgleichung 1 beschreiben:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I, \text{ mit der Lösung } I(z) = I(0) - e^{-\alpha z} \quad \text{Gl. 1}$$

Geht man vereinfacht von dem Fall aus, dass das Molekül in den  $S_1$ -Zustand angeregt wird, so kann es dort verschiedene Schwingungszustände annehmen. Nach strahlungsloser Desaktivierung auf das  $S_1$ -Basisniveau kann das Molekül durch Emission eines Lichtquants relaxieren. Dieser Vorgang wird als Fluoreszenz bezeichnet. Ebenfalls möglich ist der Übergang in einen verbotenen Triplettzustand durch Intersystem Crossing (ISC). Nach strahlungsloser Desaktivierung auf den Triplettzustand  $T_1$  kann ebenfalls eine Relaxation durch Emission von Licht erfolgen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Phosphoreszenz. Die Lebensdauer im Singulettzustand ist sehr viel kürzer als im Triplettzustand. Daher ist die Fluoreszenz ein schnellerer Relaxationsprozeß als die Phosphoreszenz. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten durch ISC meist recht niedrig sind, zeigt die Phosphoreszenz niedrigere Intensitäten als die Fluoreszenz. Durch Absorption weiterer Lichtquanten kann das Molekül in weitere, höher gelegene Niveaus  $S_n$  oder  $T_n$  gelangen. Dieser Prozeß läuft konsekutiv ab und kann schließlich zur Zerstörung des Farbstoffs führen (Photobleichen).

Licht höherer Intensität ermöglicht unter bestimmten Umständen auch die simultane, nicht-resonante Absorption mehrerer Photonen. Die transmittierte Intensität  $I$  entlang der Ausbreitungsrichtung  $z$  des Lichts ergibt sich dabei zu:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \dots \quad \text{Gl. 2}$$

$\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind dabei die Absorptionskoeffizienten für den Fall der Ein-, Zwei- und Dreiphotonenabsorption. Im Fall der simultanen Absorption von zwei Photonen kann Gleichung 2 nach dem zweiten Term abgebrochen werden. Die Intensität des Signals ist demnach propor-

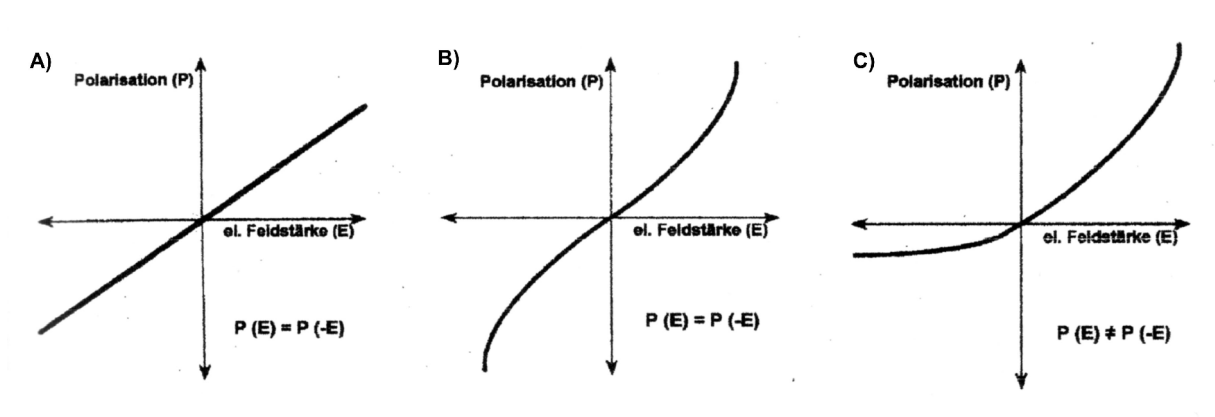
tional dem Quadrat der Lichtintensität. Es handelt sich also offensichtlich um einen nichtlinear optischen Prozeß. Im folgendem Kapitel wird auf den physikalischen Hintergrund der TPA genauer eingegangen.

### 1.2.3. Optische Nichtlinearität und TPA

Die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des eingestrahnten Lichts und Materie, induziert eine Veränderung in der Ladungsdichteverteilung der Moleküle (Gl. 3).

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad \text{Gl. 3}$$

Die Polarisierbarkeit  $P$  läßt sich also in einer Potenzreihe entwickeln, wobei  $E$  das eingestrahlte elektrische Feld ist. Bei kleinen elektrischen Feldern sind demnach Polarisation und elektrisches Feld linear proportional zueinander, mit  $\chi^{(1)}$  der linearen Suszeptibilität als Proportionalitätskonstante. Nutzt man zur Anregung der Materie Laser-Licht können die nichtlinearen Terme nicht weiter vernachlässigt werden.  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  sind dabei die ersten und zweiten nichtlinearen Suszeptibilitäten<sup>11</sup>. Diese sind dimensionsabhängig und lassen sich daher umfassender als Tensoren beschreiben. Es ergibt sich Gleichung 4 in dem  $P_0$  das permanente Dipolmoment des Mediums ist.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung<sup>12</sup> der Polarisation  $P$  in (A) optisch linearem, (B) optisch nichtlinearem zentrosymmetrischen und (C) optisch nichtlinearem nichtzentrosymmetrischen Medium.

$$P(E) = P_{0i} + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E_j E_k E_l + \dots \quad \text{Gl. 4}$$

Wenn ein Molekülverband zentrosymmetrisch ist, also  $P(+E) = P(-E)$  gilt, muß für die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)} = 0$  gelten, da sonst keine reelle Lösung existiert. Die überwiegende Zahl der in Anwendungen der TPA eingestetzten Moleküle sind zentrosymmetrisch. Abbildung 2<sup>12</sup> gibt eine schematische Darstellung der Polarisierung  $P$  bei steigender el. Feldstärke  $E$ .

Die oben aufgeführten Gleichungen beschreiben das nichtlineare Verhalten in makroskopischer Dimension. Möchte man sich mit der Optimierung von Materialien beschäftigen, wird es erforderlich das Verhalten einzelner Moleküle betrachten. Analog zu Gleichung 4 ergibt sich die makroskopische Beziehung 5.

$$P(E) = \mu_{0i} + \alpha_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \beta_{ijk}^{(2)} \cdot E_j E_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} \cdot E_j E_k E_l + \dots \quad \text{Gl. 5}$$

Diese läßt sich vereinfachen, wenn man die induzierte Polarisierung  $P$  nur entlang einer Richtung betrachtet.

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad \text{Gl. 6}$$

Dabei gibt der Koeffizient  $\alpha$  im Realteil den Brechungsindex  $n$  und im Imaginärteil den Absorptionskoeffizient des Moleküls für ein Photon wider und wird als lineare Polarisierbarkeit bezeichnet.  $\beta$  und  $\gamma$  sind die erste und zweite Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls. Für zentrosymmetrische Moleküle läßt sich auch hier vereinfachen:

$$P = \alpha \cdot E + \gamma \cdot E^3 \quad \text{Gl. 7}$$

Die Suszeptibilitäten  $(n+1)$ -ter Ordnung sind sich über lokale Feldfaktoren mit den Polarisierbarkeiten  $n$ -ter Ordnung verknüpft.  $N$  ist dabei die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und  $F$  der lokale Feldfaktor bei der Frequenz  $\omega$  und stellt ein Maß für die lokale elektrische Feldstärke am Molekül dar. Für die nichtlinearen Suszeptibilitäten erhält man:

$$\chi^{(1)} = N \cdot \alpha \cdot F(\omega) \quad \text{Gl. 8}$$

$$\chi^{(3)} = N \cdot \gamma \cdot F(\omega_1) \cdot F(\omega_2) \cdot F(\omega_3) \cdot F(\omega_4) \quad \text{Gl. 9}$$



Als Frequenzargument ergibt sich im Fall der TPA für den lokalen Feldfaktor  $F(\omega, \omega, -\omega, \omega)$ .

Auch die Hyperpolarisierbarkeiten bzw. damit auch die nichtlinearen Suszeptibilitäten lassen sich in Real- und Imaginärteil zerlegen. Dabei beschreibt der Realteil der 2. Hyperpolarisierbarkeit  $\gamma$  den Effekt der Photorefraktivität<sup>13</sup> (KERR-Effekt) und der Imaginärteil die Zweiphotonenabsorption, sowie Raman und Brioullin-Streuung (ebenfalls Zweiphotonenprozesse). Für die zweite nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(3)}$  gilt entsprechend:

$$\chi^{(3)} = \Re(\chi^{(3)}) + \Im(\chi^{(3)}) \quad \text{Gl.10}$$

Die TPA ist also ein nichtlinear optischer Prozess dritter Ordnung, in dem zwei Photonen simultan absorbiert werden, um ein Molekül in einen realen angeregten Zustand anzuheben. Dafür lässt sich ein Absorptionsquerschnitt angeben, der ein Maß für die Effizienz des Übergangs darstellt. Der Absorptionsquerschnitt ist dabei definiert als der Quotient der im Grundzustand absorbierten Energie und der Strahlungsdichte des eingestrahlt Lichts. Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt lässt sich nach Gleichung 12 ermitteln<sup>14</sup>.

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h \nu}{n^2 c^2 N} \cdot \Im(\chi^{(3)}) \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei ist N die Zahl der absorbierenden Moleküle pro Volumeneinheit. Er steht mit den Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  in unmittelbarem Zusammenhang:

$$\beta = \frac{\hbar \omega}{N} \cdot \sigma_2 \quad \text{Gl. 12}$$

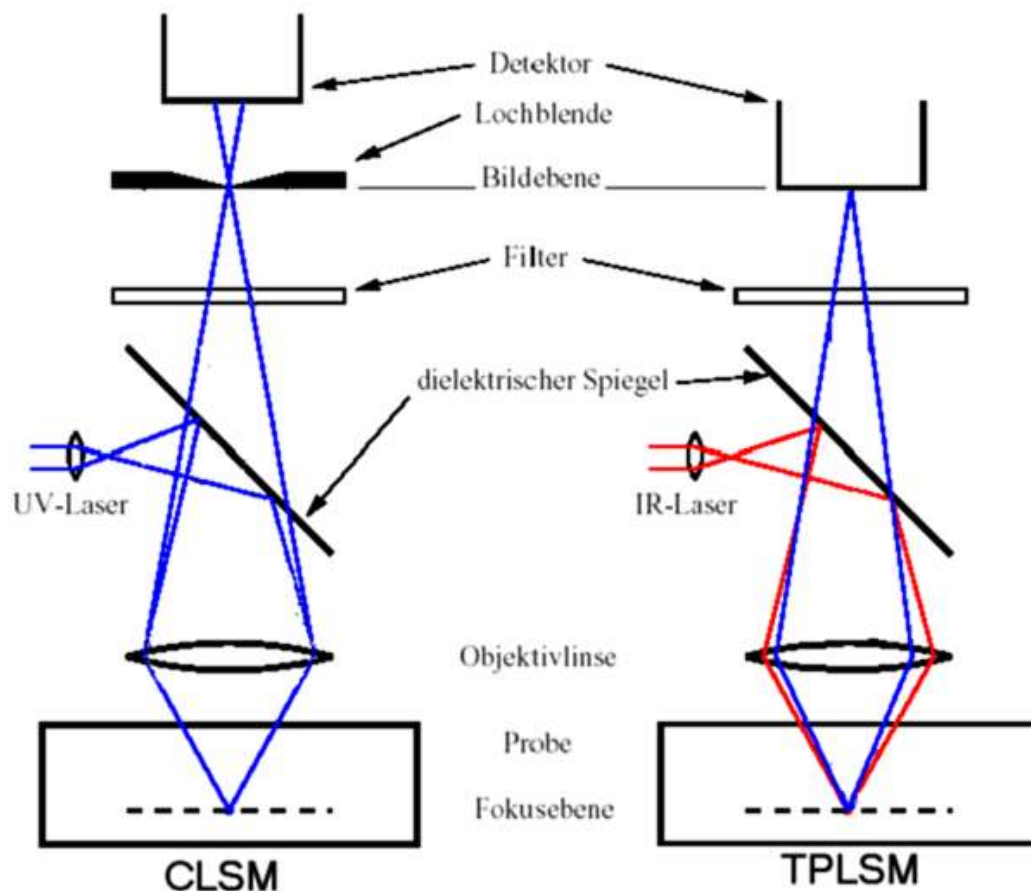
Es sei hier noch einmal deutlich herausgestellt, dass dieser Absorptionskoeffizient nicht der ersten Hyperpolarisierbarkeit entspricht. Beide Größen werden in der Literatur nur zufällig mit der Variable  $\beta$  abgekürzt. Der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt  $\sigma_2$  wird in der Literatur häufig als Maß für die Effizienz eines Chromophors herangezogen. Auf seine experimentelle Bestimmung soll an anderer Stelle eingegangen werden.

#### 1.2.4. Zweiphotoneninduzierte Laserrastermikroskopie (TPLSM)

Die TPLSM stellt heute ein wichtiges Hilfsmittel in der biomedizinischen Forschung dar<sup>15, 16</sup> und ist dabei eine Weiterentwicklung der konfokalen Laserrastermikroskopie (CLSM). Die Konfokaltechnik erlaubt die Nutzung des selben Objektivs zur Fokussierung des Lichts auf die Probe und zur Bildgebung. Verschiedene Anbieter stellen bereits Komplettlösungen für die labortechnische Nutzung bereit (z.B. Fa. Zeiss „LSM 510 NLO“<sup>17</sup>, Fa. Bio-Rad „Radiance 2100MP“<sup>18</sup>). Dennoch besteht hier nach wie vor noch enormes Entwicklungspotenzial. Diese Arbeit wurde im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Nichtlineare Laserrastermikroskopie“ angefertigt, dessen Schwerpunkt insbesondere auch auf der apparativen Entwicklung lag. In diesem Kapitel soll daher kurz über die apparativen Voraussetzungen, neuere Entwicklungen sowie Vorteile der TPLSM gegenüber herkömmlichen Mikroskopietechniken eingegangen werden.

Die zu untersuchende Probe wird mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und mit Licht bestrahlt. Der so angeregte Farbstoff emittiert Fluoreszenzlicht und dieses optische Signal wird bildgebend detektiert. Man erhält so ein zweidimensionales Bild der Probe. Dabei ist ein Laserrastermikroskop prinzipiell nicht anders aufgebaut, als ein herkömmliches Auflichtmikroskop. In Abbildung 3<sup>19</sup> ist der Aufbau eines CLSM- und eines TPLSM-Systems schematisch dargestellt.

Als Lichtquelle dient in den meisten TPLSM-Systemen ein Ti:Saphir-Laser, der einen gepulsten (IR-)Lichtstrahl aussendet. Kommerzielle Systeme arbeiten mit 100 fs Pulslänge bei 80 Mhz Wiederholfrequenz. Durch die hohe Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts, kann einerseits die mögliche Eigenabsorptionen der (biologischen) Matrix umgangen, andererseits auch durch die Niederenergetik eine photochemische oder photobiologische Zersetzung der Probe vermieden werden, was die klassische Konfokalmikroskopie durch die notwendige Nutzung hochenergetischer UV-Laser limitiert („Photobleichen“). Zur Visualisierung wird in der Regel eine CCD-Kamera genutzt mit deren Hilfe auch die Ergebnisse von bildgebenden Fluoreszenzlebensdauermessungen (FLIM) aufgenommen werden können. Diese ermöglichen Aussagen über die Wechselwirkung des Farbstoffs mit der umgebenden Matrix, da die Fluoreszenzlebensdauer erheblich vom Medium beeinflusst wird. Im Rahmen dieses Projekts wurden solche Experimente ebenfalls durchgeführt.

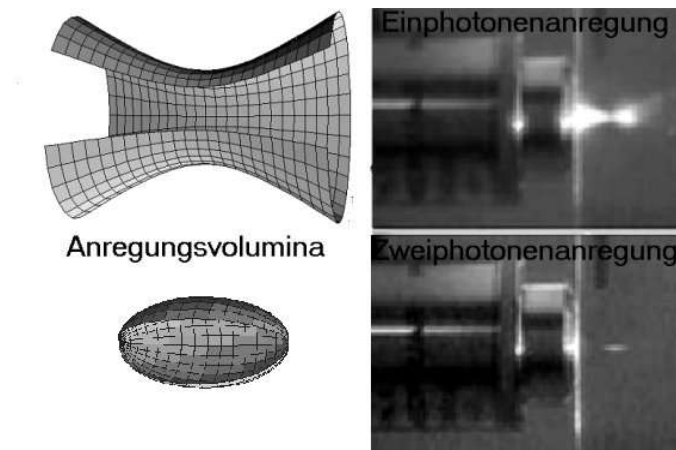


**Abbildung 3:** Vergleich des Aufbau eines CLSM- und eines TPLSM-Systems.

*Der Detektor ist in der Regel eine CCD-Kamera.*

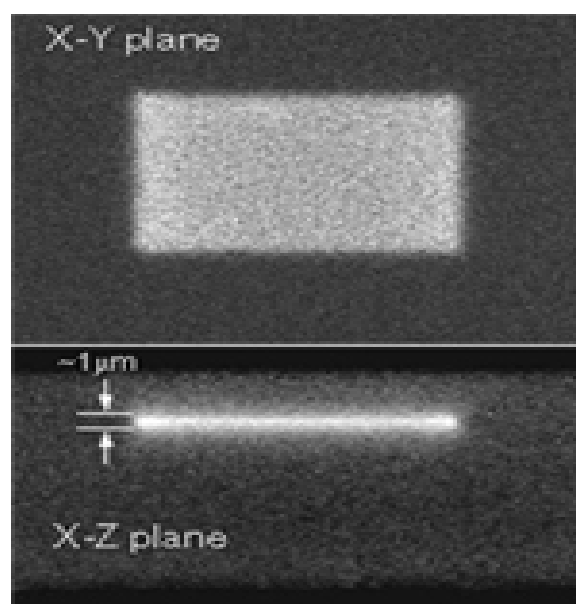
Das Mikroskop verfügt sowohl über eine X/Y-Ablenkeinheit, die ein Abrastern der Probe durch den Laserstrahl ermöglicht, wie auch einen z-Hub, welcher die Distanz des Objektisches zum Okular variieren lässt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Bildebene in allen drei Raumachsen zu orientieren. So lässt sich ein wesentlicher Vorteil der TPA nutzen, um die Fokusebene unter die Oberfläche der Probe zu verlegen und so beispielsweise Bilder aus dem Inneren einer intakten Zelle zu gewinnen.

Im Gegensatz zur Einphotonenanregung sind für die Zweiphotonenanregung wesentlich höhere Intensitäten erforderlich. Daher wird ein TPA-induziertes Fluoreszenzereignis um Größenordnungen unwahrscheinlicher sein. Vergleicht man die Geometrie einer Einphotonen- und einer Zweiphotonenanregung durch einen Laserstrahl, so findet man dies auch experimentell bestätigt (vgl. Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Anregungsvolumina der Ein- und Zweiphotonen-induzierten Fluoreszenz. Schematisch (links) und im Experiment (Fluorescein in Polystyrol, rechts).

Links sind die Anregungsvolumina dargestellt und rechts sieht man das dazugehörige Experiment. Ein mit Fluorescein dotierter Polystyrolblock wurde mit Licht der Wellenlänge 400 nm (Abbildung 4, oben) und 800 nm (Abbildung 4, unten) bestrahlt. Dabei kann man die Geometrie des Fluoreszenzereignisses erkennen. Nur in der Fokusebene ist die Intensität des Lichts und damit die Photonenflußdichte ausreichend hoch, um das Fluorescein anzuregen. Das hat erhebliche Vorteile. Um diese zu erläutern, ist in Abbildung 5 der Polymerblock in der Auf- und der Seitenansicht dargestellt.



**Abbildung 5:** Rasterung einer Probe in X/Y- und X/Z-Ebene

Die Probe wurde in X/Y-Richtung gerastert (Abbildung 5, oben). Die Fokusebene ist dabei unterhalb der Oberfläche des Polystyrolblocks (Abbildung 5, unten), wie die Ansicht der X/Z-Ebene zeigt. Es sind also sehr scharfe Aufnahmen unter der Probenoberfläche möglich, ohne, wie bisher, die Probe dafür zerschneiden zu müssen. Die aufwändige Präparation von Mikroschnitten kann so entfallen. Dabei sind jeweils Bildebenen von rund 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke zu betrachten und das bis in eine Tiefe von etwa 120  $\mu\text{m}$  in der Probe. Für die CLSM muß die Hintergrundfluoreszenz von außerhalb der Fokusebene durch den Einbau einer zusätzlichen Lochmaske eliminiert werden. Dies hat gravierende Nachteile für das Auflösungsvermögen des Mikroskops, da aus der Fokusebene stammende, aber in der Probe gestreute Photonen nicht mehr zum Detektor gelangen würden. Dafür könnten Photonen von außerhalb der Fokusebene, also Hintergrundfluoreszenz, durch Streuung trotzdem detektiert werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist also in der CLSM erheblich schlechter als in der TPLSM.

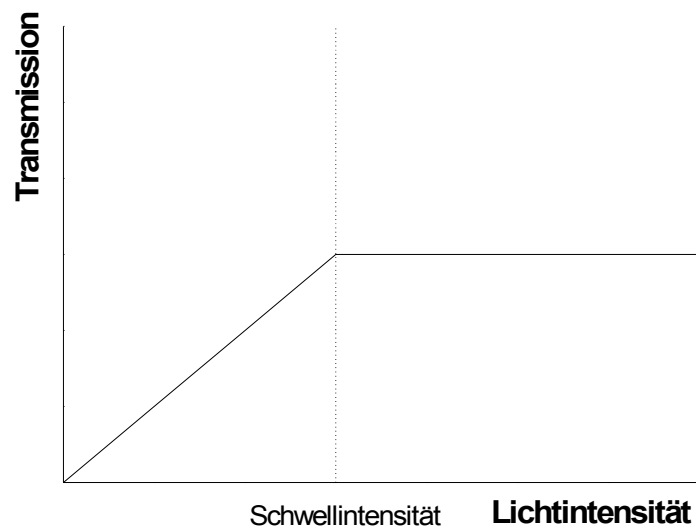
Gegenwärtig wird daran gearbeitet, sogar die Dreiphotonenanregung zu nutzen<sup>20, 21, 22</sup>. Ebenfalls neu sind das im Rahmen des Forschungsverbunds „Nichtlineare Laserrastermikroskopie“ von ANDREESEN<sup>†</sup> et al. entwickelte parallel-prozessierende Verfahren, bei denen mit mehreren Laserstrahlen gerastert wird, um eine höhere Scangeschwindigkeit und Auflösung zu erhalten<sup>19</sup>. HELL et al.<sup>23</sup> haben im Rahmen dieses Verbundprojektes eine Methode entwickelt, die Auflösung mit Hilfe der STED (Stimulated emission depletion)-Technik deutlich zu erhöhen. Auch die CLSM wird permanent weiterentwickelt. WALKER veröffentlichte unlängst eine Variante<sup>24</sup>, die gänzlich auf die Rasterung der Probe verzichtet. Er arbeitet statt dessen mit einem Diffuser, was zum Fortfall des Zeitraums führt, der zur Rasterung der Probe erforderlich ist. Die klassische CLSM wird auch für die Materialprüfung immer interessanter<sup>25</sup>. Damit könnte sich auch für die TPLSM ein neues Aufgabenfeld erschließen.

### 1.2.5. Weitere Anwendungen

Eine Vielzahl weiterer Anwendungen des Phänomens TPA stehen ebenfalls im Zentrum wissenschaftlichen Interesses. Sie sind in der Vergangenheit im Gegensatz zur TPLSM häufig die Triebfeder zur Aufklärung der Struktur/Eigenschaftsbeziehungen geeigneter Chromophore gewesen. Daher sollen einige Anwendungen in diesem Kapitel kurz erläutert werden.

### Optical Power Limiting

Optical Power Limiting, frei übersetzt, Einsatz optischer Begrenzer, bietet eine Möglichkeit, sensible Sensoren oder auch das menschliche Auge vor dem Einfall hochintensiver Laserstrahlung zu schützen. Zur Erläuterung soll hier Abbildung 6 herangezogen werden. Sie zeigt idealisiert die Transmission gegenüber der Eingangsintensität des Lichts.



*Abbildung 6: Optical Power Limiting, idealisierte Darstellung*

Zunächst steigt der Kurvenverlauf linear, der Begrenzer scheint transparent für die einwirkende Strahlung bis eine kritische Schwellintensität erreicht wird. An diesem Punkt limitiert der Begrenzer die Transmission auf einen konstanten Schwellwert.

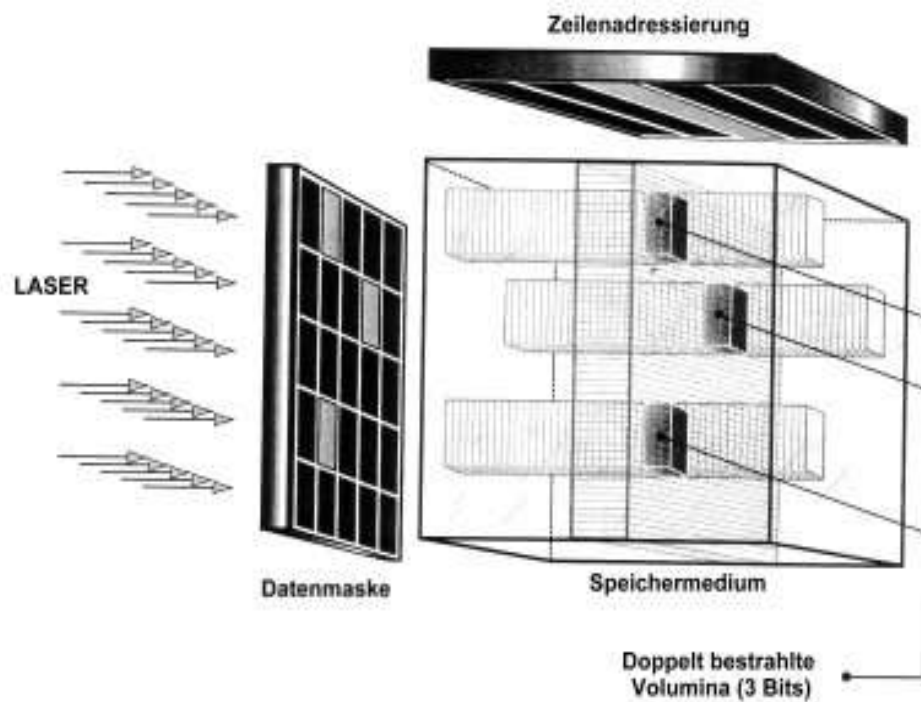
Es gibt im Prinzip zwei Systeme, aktive und passive. Aktive Begrenzer nutzen eine externe Referenz um die Transmission aktiv zu regeln. Die notwendige Regelungstechnik bewirkt jedoch ein recht langsames Ansprechverhalten, so daß sie bislang nicht eingesetzt werden. Passive Begrenzer nutzen die nichtlinearen Optischen Eigenschaften eines Materials und zeigen so deutlich niedrigere Antwortzeiten auf einfallendes Laserlicht. Zur Optimierung, in der Regel, organischer Materialien gibt es mehrere Vorgehensweisen, da für solch ein Verhalten verschiedene physikalische Effekte genutzt werden können. Neben dem Offensichtlichen, dem KERR-Effekt, also der nichtlinearen Photorefraktivität, ist dies auch die Mehrphotonenabsorption. Materialien, die Mehrphotonenabsorption zeigen, haben den großen Vorteil, daß

sie bei niedrigen Intensitäten transparent für das sichtbare Licht sind, vorausgesetzt, dass ihre Absorptionsmaxima im UV liegen. Im Zuge der Entwicklung der Militäertechnik der letzten Jahre (Lasergesteuerte Flugkörper etc.) wird dieser Forschungszweig insbesondere vom Militär gefördert. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass der wohl am intensivsten auf diesem Gebiet arbeitende Arbeitskreis um B.A. REINHARDT et al. am Airforce Research Laboratory (Ohio) angesiedelt ist. Von diesem Arbeitskreis stammen die bisher fundamentalsten Untersuchungen zu den Struktur/Eigenschaftsbeziehungen von TPA-Chromophoren<sup>26</sup>, worauf im Kapitel 1.2.6 noch eingegangen wird.

### **Optische Datenspeicherung**

Die optische Datenspeicherung war von Beginn an eine der Triebfedern bei der Erforschung nichtlinear optischer Phänomene. Im Zuge der Entwicklung leistungsfähiger Datenverarbeitungssysteme in den letzten 40 Jahren nahm die Suche nach immer leistungsfähigeren Datenspeichern eine Schlüsselposition ein. Die fortschreitende Miniaturisierung der Computersysteme bewirkte so die konsequente Steigerung der Speicherdichte, da auch die Datenspeicher immer kleiner wurden, gleichzeitig aber immer größere Datenmengen fassen mussten. Eine Variante die Speicherdichte zu erhöhen, besteht darin, von quasi zweidimensionalen zu dreidimensionalen Systemen überzugehen. In Kombination mit dem Traum vom rein optischen Computer („Optical Computing“) wurde auch die TPA als physikalische Grundlage herangezogen. Speichersysteme, die auf TPA beruhen, haben eine theoretische Speicherdichte von über  $10^{12}$  Bit/cm<sup>3</sup>. Dies entspricht etwa dem Datenvolumen von 1000 CD-ROMs in einem dem Volumen eines Zuckerwürfels<sup>26</sup>. Zum Einsatz gelangen hier photochrome Substanzen, die in ein Wirtspolymer eingebettet werden.

Abbildung 7 zeigt ein Modul zur 3D-optischen Datenspeicherung nach BIRGE et al.<sup>27</sup>. In diesen Systemen, isomerisiert der Photochromophor durch die Absorption von zwei Photonen gleicher oder verschiedener Wellenlänge. Jeder Punkt im Polymerblock kann durch die Interaktion von zwei Lasern adressiert werden. Zum Auslesen der Daten kann entweder die Einphotonenabsorption der „geschriebenen“ Form oder die TPA der beschriebenen Region herangezogen werden. BIRGE et al. nutzen für ihr Modul Bacteriorhodopsin als Photochromophor<sup>27</sup>, andere Autoren nutzen Spiroindole<sup>28</sup>. Einen ersten Einblick in diese Anwendungen findet sich bei STRICKLER und WEBB<sup>29</sup>.



*Abbildung 7: Modul zur 3D optischen Datenspeicherung, schematische Darstellung nach BIRGE<sup>27</sup>*

### TPA-gestützte Mikrofabrikation

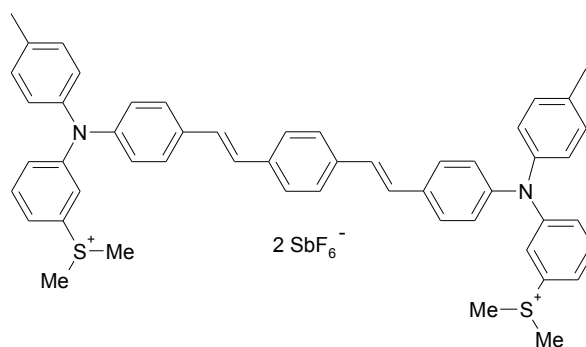
Die TPA-gestützte Mikrofabrikation, also der Aufbau von Mikro- bzw. Nanostrukturen mit Hilfe der TPA, lässt sich einteilen in zwei grundlegende Verfahren, die zweiphotoneninduzierte Photopolymerisation (TPIP) und die 3D-Lithographie, die quasi eine Photodegradation eines Polymers darstellt. Zugrunde liegt beiden Varianten der TPA-gestützten Mikrofabrikation ein effektiver TPA-Chromophor.

Im Falle der TPIP wird eine geringe Menge des Farbstoffs mit radikal polymersierbaren Monomeren (z.B. Acrylate) gemischt<sup>30</sup>. Durch Bestrahlen mit Laserlicht der doppelten Absorptionswellenlänge wird der Farbstoff angeregt und es kommt durch einem Photoelektronentransfer zur Initiation der Radikalreaktion. Dies wird jedoch nur in den belichteten Bereichen stattfinden. Durch die exakte Fokussierung, wie sie bereits bei der TPLSM besprochen wurde, lassen sich so Polymerstrukturen im Mikrometerbereich direkt aufbauen. Besonders geeignet scheint dieses Verfahren für den Bau photonischer Kristalle zu sein<sup>31</sup>. Photonische Kristalle



sind mikrostrukturierte Oberflächen, die als Bragg-Gitter in der Optik genutzt werden. Sie verändern die Wellenlänge des Lichts durch Brechung.

Die 3D-Lithographie geht den umgekehrten Weg<sup>32</sup>. Ein geeignetes Copolymer (Poly(tetrahydropyranoylmethacrylat-*co*-methylmethacrylat), THPMA-MMA) wird mit einem TPA-Chromophor dotiert. Dieser ist so designed, dass er unter TPA Protonen abspaltet. Ein Beispiel für ein solches Molekül, einem Photosäurebildner (PAG, photoacid generator), ist in Abbildung 8 gegeben. Es besteht aus einem Bis-[(diaryl-amino)-styryl]benzol-Grundkörper mit Dimethylsulfoniumgruppen<sup>33</sup>. Wenn das Molekül zwei Photonen absorbiert, führt das im angeregten Zustand zum Bindungsbruch der S-Methyl-Bindung. Durch die sich dadurch anschließenden Folgereaktionen, führt dies letztendlich zu Bildung eines Protons. Die photochemische Quantenausbeute der Protonenbildung beträgt 0.5<sup>33</sup> und ist mit ähnlichen Triarylaminindialkylsulfoniumsalzen vergleichbar<sup>34</sup>.



**Abbildung 8:** TPA-Chromophor zur 3D-Lithographie nach Zhou et al.<sup>34</sup>

Die so generierten Protonen können nun mit dem Copolymer reagieren. Durch Abspaltung der THP-gruppen werden die bestrahlten Bereiche des Polymers besser löslich. Sie können wie in anderen klassischen Lithographieprozessen ausgewaschen werden, wodurch die gewünschte Struktur zurückbleibt. Wählt man alternativ ein Polymer, welches mit Epoxidfunktionalitäten versehen ist, kann man diesen Prozeß invertieren, da sich hier säurekatalysiert eine stärkere Vernetzung des Polymers ergibt, was zu einer erschwerten Löslichkeit der belichteten Stellen führt<sup>34, 35</sup>.

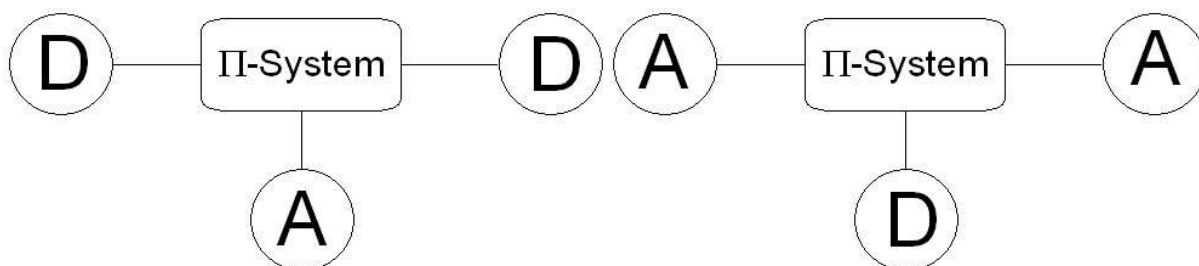
Die klassische Lithographie ist ein zweidimensionaler Prozeß. Jeder Schritt besteht aus Belichten, Ätzen und Auswaschen, so daß dreidimensionale Strukturen Schicht für Schicht aufgebaut werden müssen. Mit dem gerade vorgestellten Verfahren ist es möglich, quasi analog zur Holo-

graphie, ein 3D-Bild in den Polymerblock zu „schreiben“. Das Verfahren kann so also auf einen Schritt aus Belichten und Auswaschen begrenzt werden. Die von S.R. MARDER und J.W. PERRY entwickelte Technik<sup>34, 36</sup> wird durch die von Ihnen gegründete Fa. „Focal Point Microsystems“<sup>37</sup> zur Serienreife gebracht.

### 1.2.6. Struktur/Eigenschaftsbeziehungen

Nur wenige Arbeitsgruppen haben sich seit den Versuchen, das Phänomen der TPA experimentell zu bestätigen, damit beschäftigt, mehr über die strukturellen Besonderheiten von für die TPA besonders geeigneten Molekülen in Erfahrung zu bringen. Dabei wurden gängige Laserfarbstoffe wie Coumarine und Rhodamine auf ihre Eignung untersucht<sup>38</sup> und erst in den späten 90er Jahren des letzten Jahrhunderts begannen wenige Arbeitsgruppen mit der gezielten Synthese von Farbstoffen für die TPA. Die ersten Arbeiten bezogen sich auf Thiophene<sup>39</sup>, Stilbene<sup>40, 41, 42</sup> und Bisstyrylbenzole<sup>30, 43, 44</sup>.

Dabei stellte sich heraus, dass die Chromophore eine hohe Symmetrie im Grund- und angeregten Zustand aufweisen müssen, was durch die geltenden quantentheoretischen Auswahlregeln der TPA<sup>8</sup> erklärbar ist. Die Farbstoffe sollten ein ausgedehntes  $\pi$ -System besitzen, um eine ausreichend große Polarisierung des Moleküls zu ermöglichen. Des weiteren sollten elektronenziehende (akzeptierende) und elektronenschiebende (donierende) Gruppen so am  $\pi$ -System gebunden sein, dass ein hochsymmetrischer, aber gut polarisierbarer Chromophor gebildet wird<sup>44</sup>. Man kann daher je nach Substitutionsmuster das [D-A-D]-Konzept vom [A-D-A]-Konzept unterscheiden. In Abbildung 9 sind beide einander gegenübergestellt.

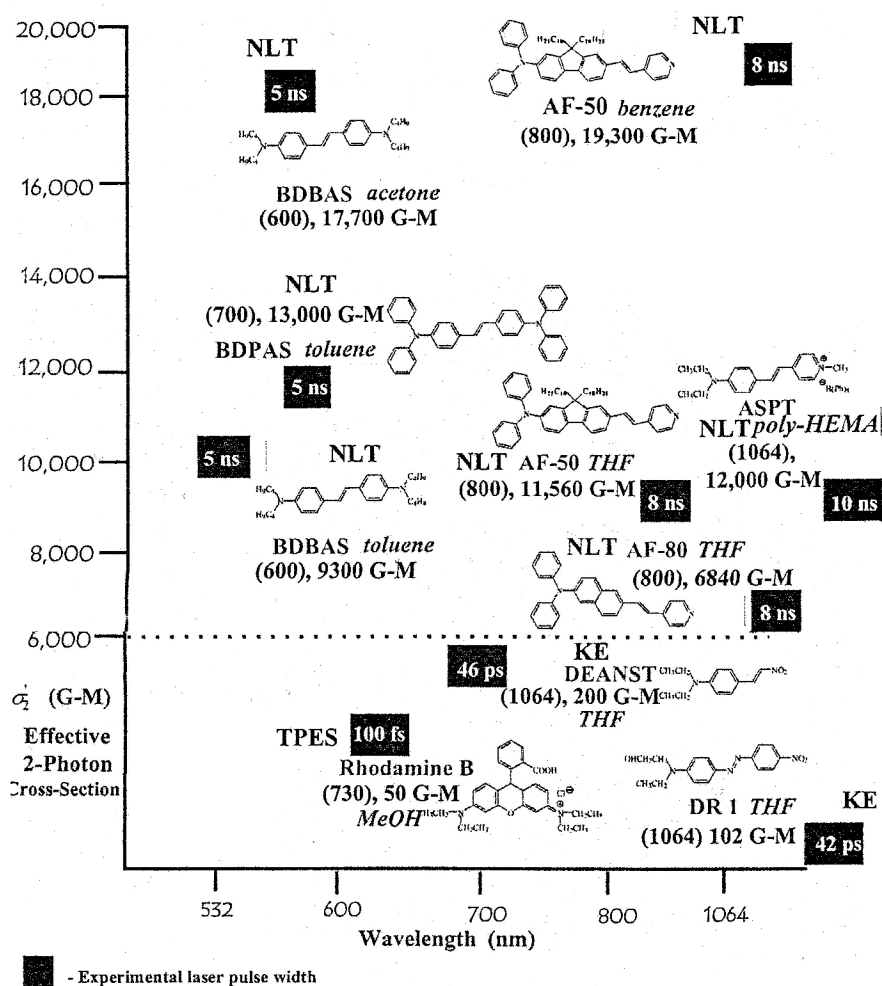


**Abbildung 9:** Designkonzepte für TPA-Chromophore nach Marder et al. , [D-A-D]- (links), [A-D-A]-Konzept (rechts).

Dieses Konzept wurde weitestgehend von den nachfolgenden Forschergruppen übernommen und weiter präzisiert<sup>45, 46</sup>. So konnten REINHARDT et al. zeigen, dass auch Donor/Akzeptor-substituierte Systeme sehr gut geeignet sein können<sup>47</sup> und diesselbe Forschergruppe wies dabei auch auf die Wichtigkeit einer Rigidisierung des  $\pi$ -Systems hin, um bessere Fluoreszenzquantenausbeuten durch Steigerung der Kojugationseffizienz zu gewährleisten. Daher wählte die Forschergruppe Fluorensysteme für ihre Arbeiten aus<sup>26, 47, 48</sup>.

Arbeiten aus diesem Jahrhundert bedienten sich geeignet substituierten Dihydrophenanthrenen<sup>49</sup> oder auch dendritischen Strukturen<sup>50</sup>. Die Autorengruppe um PRASAD et al. vertieft gegenwärtig ihre Studien an Dithiophen- und Dithienothiophensystemen<sup>51</sup>, die ebenfalls hervorragende Eigenschaften zeigen. Allen diesen neuen Chromophorsystemen gemeinsam ist jedoch die Einführung eines fixierenden Elements („rigid core“), dass eine strahlungslose Desaktivierung unwahrscheinlicher werden lässt. Nur wenige Autoren verzichten auf eine Rigidisierung. Die koreanische Arbeitsgruppe um CHO untersucht Oligomere von 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris(styryl)benzolen<sup>52</sup> oder Phenylacetylen-Makrozyklen<sup>53</sup> auf ihre TPA-Eigenschaften. Diese Arbeiten basieren jedoch überwiegend auf Einzelergebnissen und zeigen keine neuen systematischen Erkenntnisse. Nicht verschwiegen werden, soll auch die Nutzung von fluoreszierenden Biomolekülen wie dem GFP („green fluorescent proteins“) oder dem Bacteriorhodopsin<sup>27</sup>.

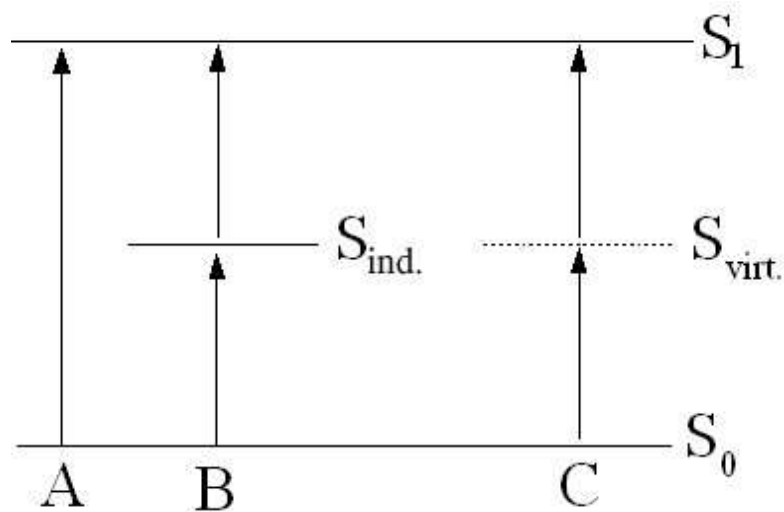
In Abbildung 10 ist eine Übersicht über einige TPA-Chromophore und die Meßbedingungen gegeben. Es fehlen die Chromophore von MARDER et al. Der effektivste Chromophor dieser Arbeitsgruppe hat einen TPA-Querschnitt von rd. 4000 G-M (Göppert-Mayer,  $1 \text{ G-M} = 10^{50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1}$ ).



NLT - Nonlinear transmission, KE - Kerr ellipsometry, TPES - Two-photon emission spectroscopy

**Abbildung 10:** Auftragung des TPA-Querschnitts gegen die Anregungswellenlänge für einige Chromophore unter Angabe von Struktur und Meßbedingungen nach REINHARDT et al.<sup>26</sup>

Problematisch bei der Beurteilung und dem Vergleich der Effizienz von TPA-Chromophoren ist die in der Literatur wenig einheitliche Wahl der Messbedingungen. Die überwiegende Zahl der Autoren misst mit Pulslängen im Nanosekundenbereich, die aber überwiegend zu einer resonanten TPA führen. Die TPLSM hingegen arbeitet idealerweise mit Femtosekunden-Pulslängen, die eine nichtresonante TPA bewirken, deren Absorptionsquerschnitt um einige Größenordnungen kleiner ist, als der der resonanten TPA. Die resonante TPA (Abbildung 11, B) verläuft über einen realen induzierten Übergangszustand  $S_{ind}$  und die nichtresonante (Abbildung 11, C) über einen virtuellen Übergangszustand  $S_{virt}$ . Daher gelten für die resonante TPA auch die gleichen Auswahlregeln wie für die Einphotonenabsorption (Abbildung 11, A).



**Abbildung 11:** Anregung eines Moleküls von  $S_0$  in  $S_1$  durch: A) Einphotonenanregung  
B) Resonante Zweiphotonenanregung C) Nichtresonante Zweiphotonenanregung

Dazu kommt, dass die Messgröße  $\delta^{(2)}$  das Produkt aus Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_F$  und TPA-Querschnitt  $\sigma^{(2)}$  ist.

$$\delta^{(2)} = \sigma^{(2)} \cdot \Phi_F \quad \text{Gl. 13}$$

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute beinhaltet einen recht großen Fehler, der auf etwa 10% beziffert werden kann und erfolgt im allgemeinen nicht mit einem Laserspektrometer. Sehr hohe Werte für den TPA-Querschnitt rühren so oft von sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten her, die aus der Messgröße heraus dividiert wurden. Nur wenige Autoren geben die Quantenausbeuten mit an, wodurch die Qualität des Farbstoffs schwer einzuschätzen bleibt. Insbesondere für die TPLSM ist eine ausreichend hohe Fluoreszenzquantenausbeute erforderlich. Die Beurteilung der Eignung eines Chromophors unter Rückführung der Eigenschaften auf den TPA-Querschnitt allein ist daher hier wenig vorteilhaft.

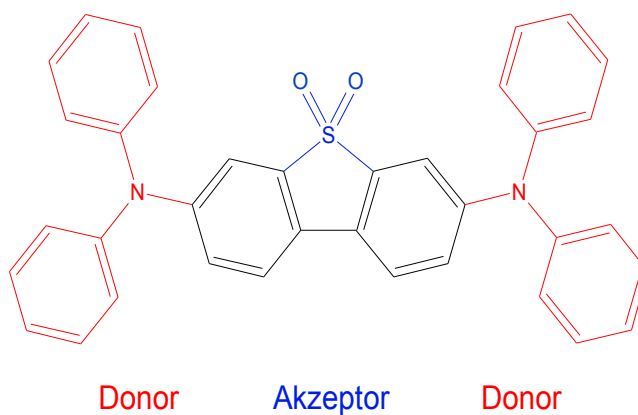
## 2 Problemstellung und Lösungsansatz

Ziel der Arbeit ist die Darstellung von Chromophoren mit ausreichend hoher TPA-Aktivität für die TPLSM. Diese Anwendung erfordert sehr gut fluoreszierende Chromophore mit geeigneter Löslichkeit in einem breiten Lösungsmittelspektrum. Die Absorptions- und die Emissionsmaxima müssen dem apparativen Aufbau Sorge tragen. Es sind nur Chromophore mit Absorptionsmaxima zwischen 380 und 420 nm überhaupt mit dem genutzten Ti:Saphir-Lasersystem anzuregen, der STOKES-Shift (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum) sollte dazu möglichst groß sein. Darüber hinaus sind natürlich die in der Literatur aufgezeigten strukturellen Rahmenbedingungen einzuhalten, um auch ausreichend hohe TPA-Querschnitte zu erzielen. Wünschenswert wären möglichst kompakte Chromophore, um sie eventuell als Label für pharmakologische Wirkstoffe einsetzen zu können.

Da, wie beschrieben, bislang nur wenige Substanzklassen auf ihre Eignung untersucht wurden, galt es, eigenständige, an die bisherige Forschung nur grundlegend angelehnte, Lösungsansätze zu entwickeln. Es wurde daher in dieser Arbeit versucht, zwei Lösungsansätze zu verfolgen. Zunächst wurde mit kleinen hochpotenten Fluoreszenzfarbstoffen gearbeitet, um die Notwendigkeit eines ausgedehnten konjugierten Systems zu überprüfen. Hierzu wurde die von KOSOWER et al. beschriebene Substanzklasse der Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione) erstmalig auf ihre nichtlinear optischen Eigenschaften hin untersucht. Auf die ausgezeichneten Fluoreszenzeigenschaften wurde bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts hingewiesen. Diese Substanzklasse besitzt kein ausgedehntes  $\pi$ -System, erfüllt jedoch prinzipiell das Substitutionsmuster des [D-A-D]-Konzeptes.

Der zweite Ansatz ist eine Verknüpfung, der bisher in der Literatur verfolgten Konzepte von PRASAD et al., MARDER et al. und REINHARDT et al.. Aufbauend auf die Arbeiten über Dithiophene und Dithienothiophene von PRASAD et al., wurden geeignet substituierte Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen- und Dibenzothiophensysteme sowie deren Dioxide synthetisiert und charakterisiert. Am Beispiel des *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-3,7-diaminodibenzothiophen-*S,S*-dioxids soll in Abbildung 12 verdeutlicht werden, wie das [D-A-D]-Desigkonzept in der Molekülstruktur umgesetzt wurde. Die SO<sub>2</sub>-Brücke erfüllt dabei zwei Funktionen. Zum einen stellt sie einen Akzeptorsubstituenten dar, wie er von MARDER et al. propagiert wurde, und zum anderen wirkt

sie rigidisierend auf das  $\pi$ -System, was von REINHARDT et al. als besonders vorteilhaft beschrieben wurde (vgl. Kapitel 1.2.6).



**Abbildung 12:** Verwirklichung des [D-A-D]-Konzepts am Beispiel des *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-3,7-diaminodibenzothiophen-*S,S*-dioxids

Die so erhaltenen Farbstoffe wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht und auf ihre Eignung für die TPLSM beurteilt. Ausgewählte Chromophore wurden TPLSM-Experimenten zugeführt, um diese Einschätzung zu bestätigen. Diese Experimente wurden im Rahmen eines Verbundvorhabens am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig in der Abteilung für Laserspektroskopie unter der Leitung von Prof. Dr. GERICKE durchgeführt.

### 3 Synthese der Verbindungen

#### 3.1. Darstellung der syn-Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione)

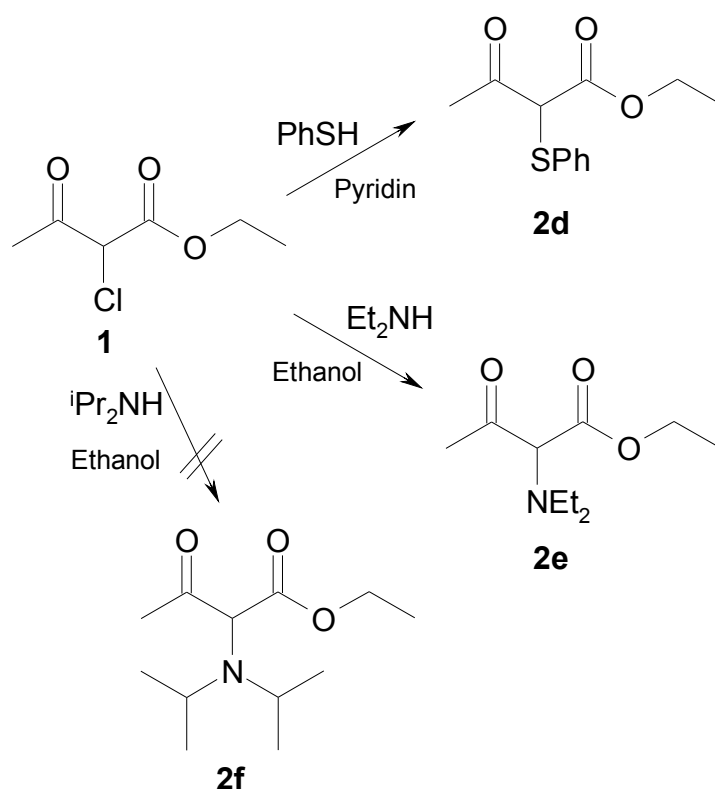


Abbildung 13: In 2-Position heterosubstituierte Acetessigsäureethylester

Zur Darstellung der syn-Bimane wurde im ersten Syntheseschritt versucht, einige nicht kommerziell erhältliche heterofunktionalisierte Acetessigsäureethylester über die in Abbildung 13 aufgezeigten Synthesewege aus 2-Chloracetessigsäureethylester (**1**) herzustellen. Dies gelang gemäß Literatur für die Verbindungen **2e**<sup>54</sup> und **2d**<sup>55</sup> in guten Ausbeuten, **2f** war aber nicht in Analogie zur Synthese von **2e** zu erhalten. Die Verbindungen wurden analog den kommerziell erhältlichen Acetessigsäureethylestern in die Bimansynthese nach KOSOWER et al.<sup>56</sup> eingeführt und einer Kondensationsreaktion mit Hydrazinhydrat in Ethanol unterworfen. Man erhält so die in Abbildung 14 aufgelisteten 2,4-Dihydropyrazol-3-one **3a-e,g**. **3e** ist äußerst oxidationsempfindlich und konnte nicht isoliert werden. Die übrigen Substanzen waren in guten bis sehr guten Ausbeuten darstellbar. **3c** und **3d** sind bislang nicht bekannt.



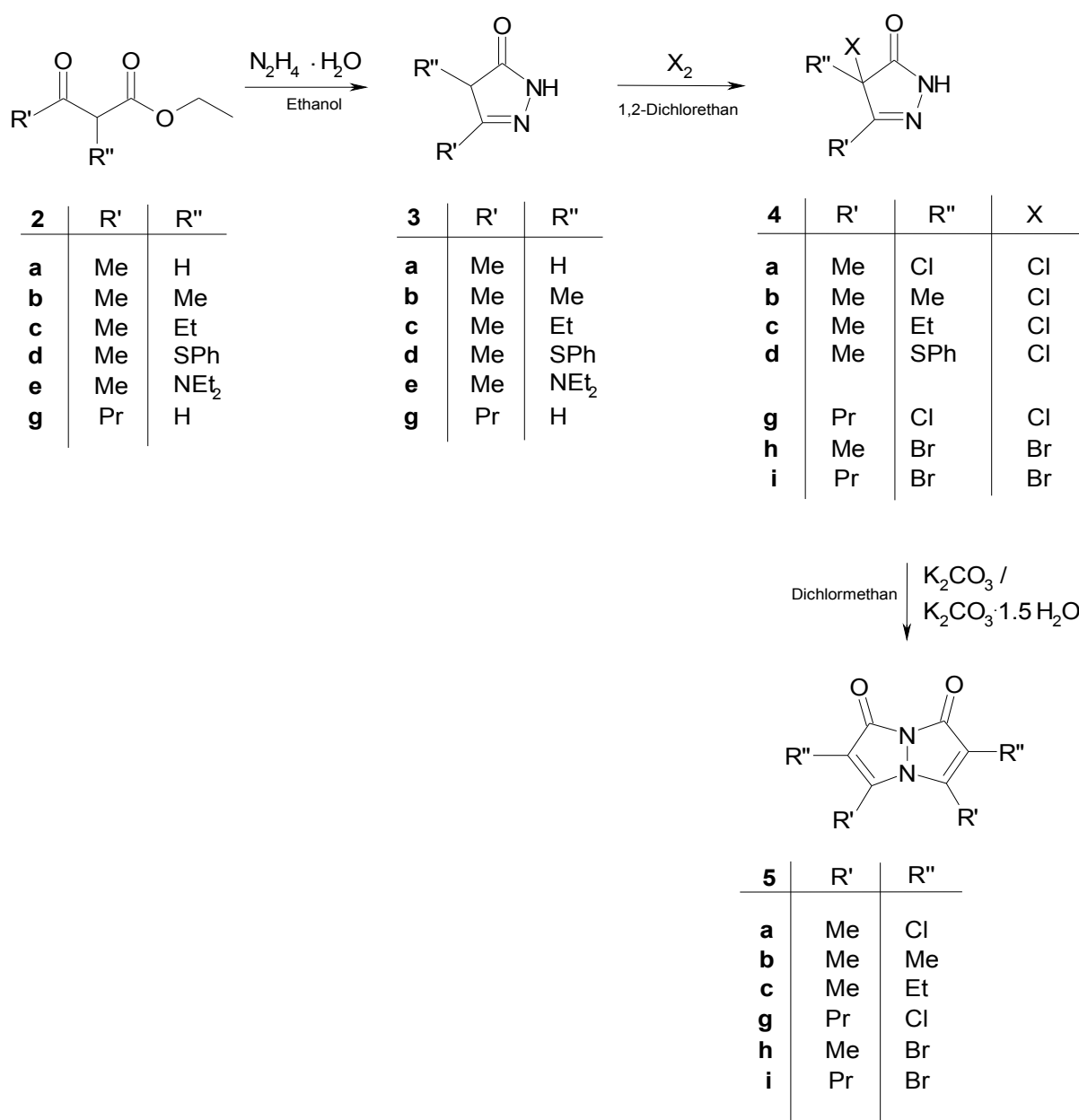


Abbildung 14: Synthesepfad zur Darstellung der Bimane 5a-c,g-i

Die 2,4-Dihydropyrazol-3-one können in guten Ausbeuten analog einer Vorschrift von KOSOWER et al. chloriert werden. Dabei wurde aus **3d** kein einheitliches Produkt erhalten, **4d** nicht isoliert. Zur Darstellung von **5d** wurde ein anderer Syntheseweg über eine nucleophile Substitution an **5a** gewählt (vgl. Abbildung 15). Die Bromierung liefert schwerlösliche Verbindungen in weniger guten Ausbeuten. Die schlechte Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln verhindert auch eine erfolgreiche Synthese von **5h** und **5i** aus **4h** und **4i**.

Substitutionsreaktionen an **5a** sollten die Synthese weiterer syn-Bimane ermöglichen. Die Reaktion gelang jedoch nur für **5d** in mäßigen Ausbeuten. Hauptnebenprodukt ist dabei **5j**

welches in geringer Ausbeute aus der Mutterlauge der Umkristallisation nach längerem Stehen ausfällt. Es stellt das erste 2,4-unsymmetrisch halogenierte bekannte Biman dar und konnte kristallographisch untersucht werden.

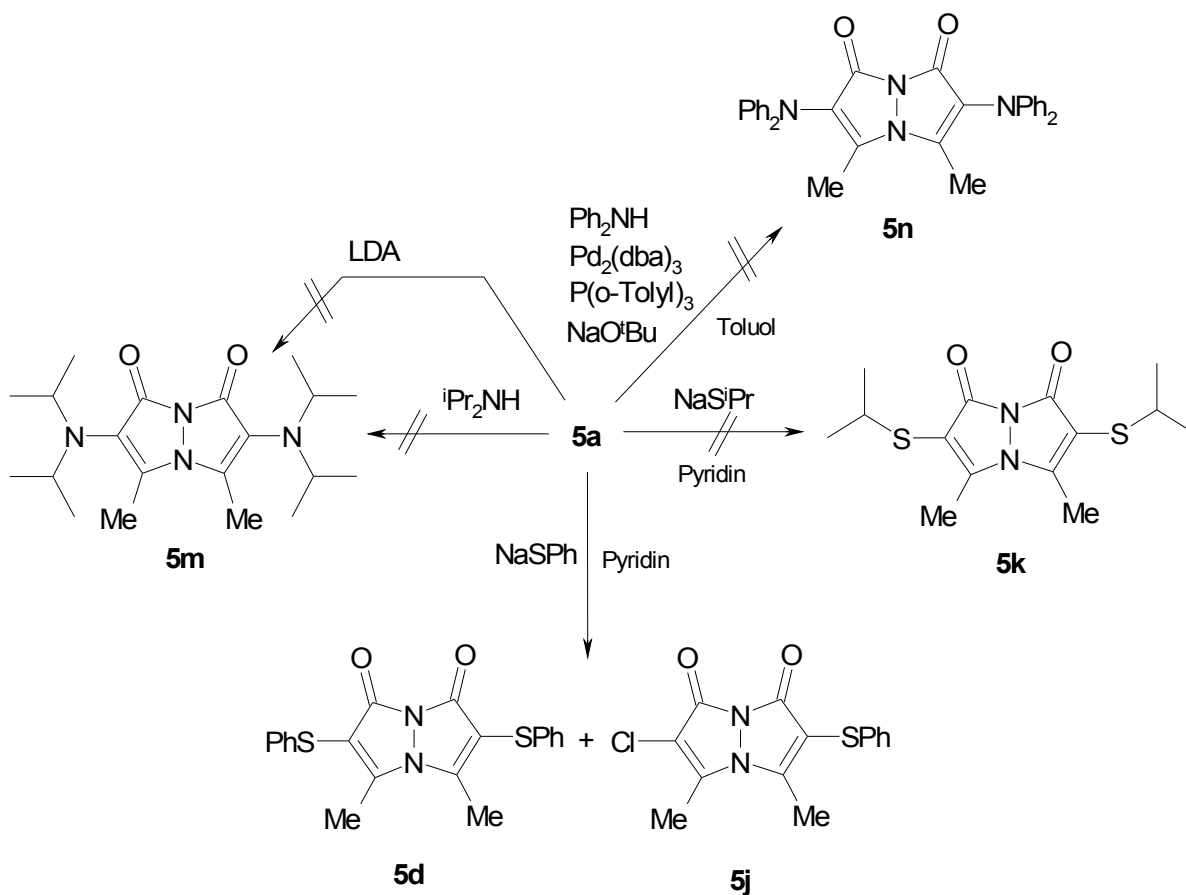


Abbildung 15: Darstellung der schwefel- und stickstofffunktionalisierten Bimane **5d,j,k,m,n**.

Die analoge Umsetzung von **5a** mit Natriumisothiopropanolat war ebenso erfolglos, wie die palladiumkatalysierte Aminierung mit Diphenylamin, sowie die Versuche Diispropylamin mit **5a** zur Reaktion zu bringen.

Etwa zeitgleich zu diesen Bemühungen wurden TPA-Experimente mit den synthetisierten Bimanen **5a,c,d** durchgeführt. Sie zeigten, dass diese hochfluoreszierenden Spezies sich nicht ausreichend gut anregen ließen. Daher wurde auf weitere Optimierungen verzichtet und auf andere Substanzklassen übergegangen.

### 3.1.1. Mechanistische Details der Synthese von Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dionen

Der Mechanismus der Synthese von Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dionen (*syn*-Bimanen, **5**) wurde von KOSOWER et al. bereits 1978<sup>56</sup> postuliert und in den nachfolgenden Jahren eingehend untersucht. In Abbildung 16 ist der Mechanismus der Bildung von *syn*- (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dionen, **5**) und *anti*-Bimanen (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,5-dionen) angegeben.

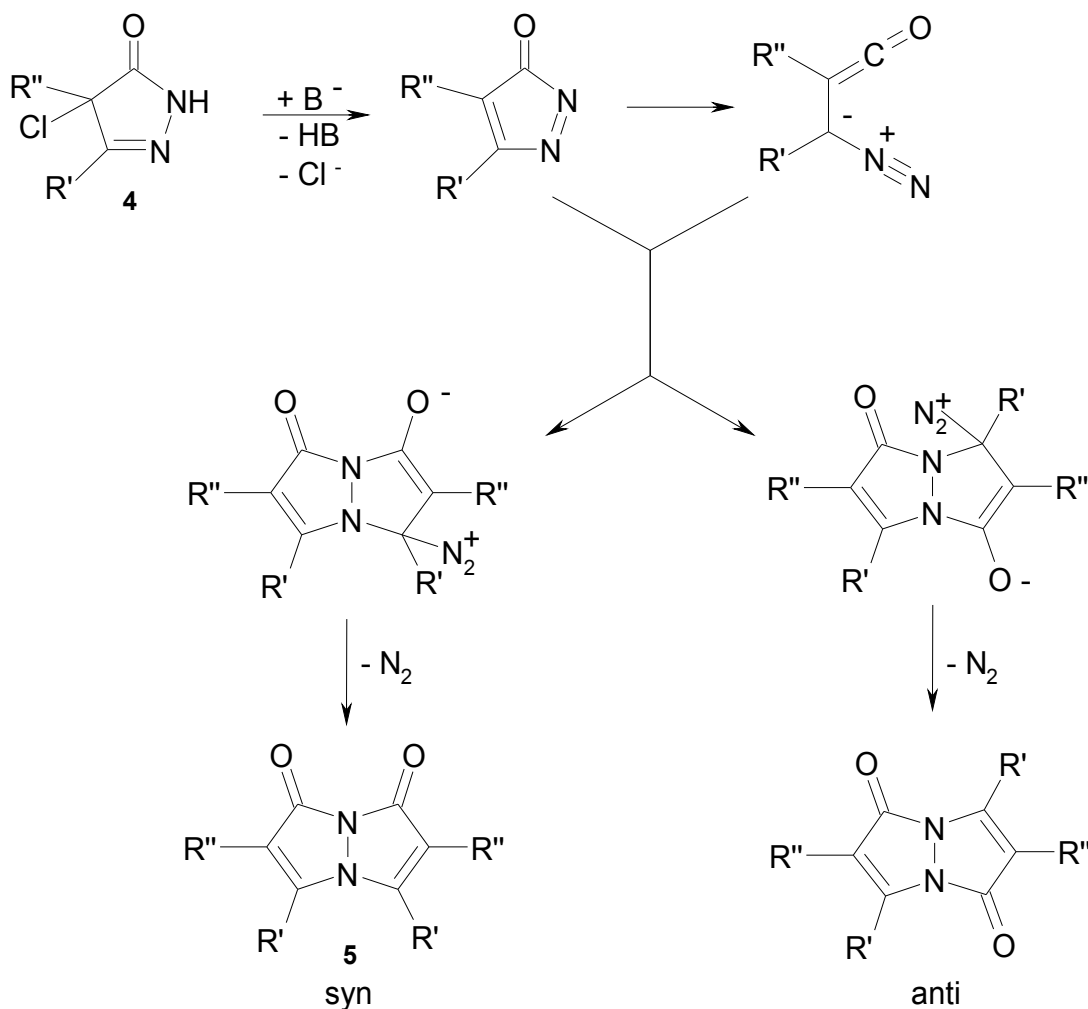


Abbildung 16: Reaktionsmechanismus zur Synthese der *syn*- und *anti*-Bimane nach KOSOWER<sup>56</sup>

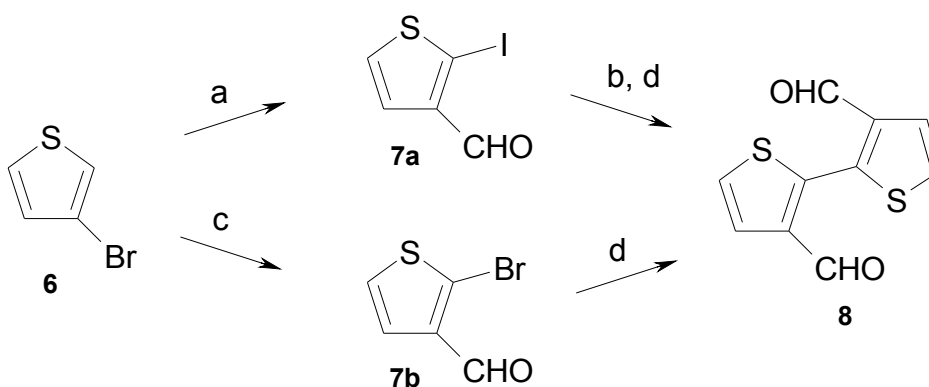
Die Deprotonierung führt in beiden Fällen zunächst zur Bildung von 2,4-Diazacyclopentadienon, das unter Ringöffnung ein hochreaktives Diazoniumketen bildet. Dies kann nun entweder in einer 1,4- oder einer 1,6-Addition mit einem weiteren 2,4-Diazacyclopentadienon reagieren. Unter Stickstoffabspaltung bilden sich schließlich das hochfluoreszente *syn*- oder aber das nichtfluoreszente *anti*-Biman.

Bei dieser basenkatalysierten Kondensation von 4-Chloro-2,4-dihydropyrazol-3-onen **4** hat die Wahl der Base einen Einfluß auf die Produktverteilung. Während der Einsatz von Kaliumcarbonatesquihydrat überwiegend zu syn-Biman führt, wird mit Hilfe von Stickstoffbasen, wie Triethylamin oder Hünig-Base (Diisopropylethylamin) bevorzugt das entsprechende anti-Biman gebildet. Da sich in jedem Fall das stabilere Produkt bildet, ist davon auszugehen, dass das in homogenen Synthesen gebildete anti-Produkt thermisch stabiler ist und in heterogenen Synthesen aufgrund der Umsetzung auf der Kaliumcarbonatoberfläche die 1,4-Addition zum syn-Biman **5** kinetisch bevorzugt abläuft. Thermische Umlagerungen von syn- zu anti-Bimanen sind in der Literatur ausgiebig untersucht worden und stützen diese Überlegungen<sup>57</sup>. Zwar sind auch die syn-Bimane **5** recht stabil, trotzdem ist es möglich, sie bei 280 °C überwiegend in die anti-Bimane umzuwandeln (in der Literatur<sup>57</sup> angegebene Ausbeute für **5b**: 63 %). Die Halbwertszeit der syn-Bimane liegt in diesen Experimenten bei etwa 10h, die anti-Bimane bleiben unter diesen Bedingungen unverändert. Die Wiederfindungsrate für das **5b** entsprechende anti-Biman beträgt 92 %<sup>57</sup>. Für die thermische Umwandlung von syn- zu anti-Bimanen wurde von Kosower et al. ein intramolekularer Mechanismus postuliert<sup>67</sup>.

In den Synthesen dieser Arbeit gebildete anti-Bimane wurden nicht isoliert und konnten auch per DC nicht nachgewiesen werden. In der Literatur findet man für die anti-Bimane in den aufgenommenen Kernresonanzspektren eine deutliche Tieffeldverschiebung sämtlicher Signalgruppen im Vergleich zu den entsprechenden Verschiebungen der korrelierenden syn-Bimane. Die Isomere sollten demnach nebeneinander detektierbar sein. Im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren konnten keine Signale der Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,5-dione beobachtet werden, man kann daher von reinen syn-Isomeren ausgehen.

### 3.2. Darstellung der Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene

Die prinzipiell literaturbekannte Synthese von Dithieno[3,2-b:2,3-d]benzol, wie sie von GRONOWITZ et al. 1977 veröffentlicht wurde<sup>58</sup>, diente als Grundlage für die synthetischen Ansatz zur Darstellung der gewünschten Farbstoffe. Sie wurde von YOSHIDA et al. 1994 modifiziert<sup>59</sup>. Die Autoren gehen dabei von 3-Bromthiophen (**6**) aus, welches sich in einer Eintopfreaktion zu 2-Iod-3-formylthiophen (**7a**) umsetzen lässt<sup>60</sup>, dass in einer Ullmann-Kupplung zur Schlüsselverbindung 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (**8**), wie in Abbildung 17 gezeigt, umgesetzt werden kann. Beim Nachvollziehen dieses Syntheseweges erwies sich insbesondere die Ullmann-Kupplung zu **8** als Nadelöhr. Die von YOSHIDA et al. ausgewiesenen 79 % Ausbeute konnten bei weitem nicht erzielt werden. Vielmehr lies sich lediglich eine Ausbeute von 8 % (!) reproduzierbar erhalten. Es wurden dabei Kupferbronzen verschiedener Anbieter verwendet, ohne dass dies einen Effekt auf die erzielte Ausbeute bewirkt hätte.



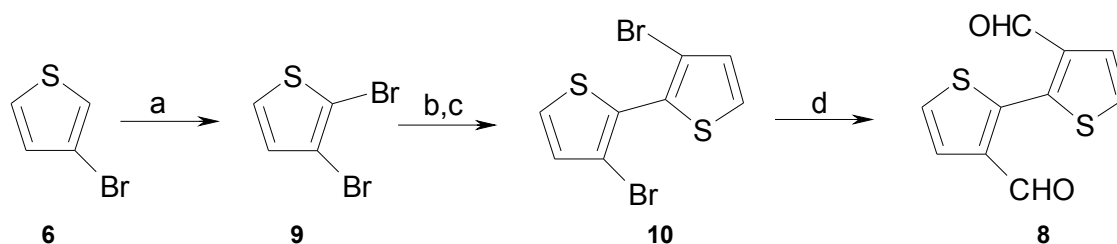
a = 1. nBuLi, 2. DMF, 3. nBuLi, TMEDA, 4. I<sub>2</sub> / Diethylether  
 b = 1. nBuLi, 2. DMF, 3. nBuLi, TMEDA, 4. Br<sub>2</sub> / Diethylether  
 c = Cu / DMF  
 d = (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>, Zn, KI, NMP

Abbildung 17: Synthese von 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl

Aus diesem Grund wurde versucht, die Kupplung Nickel(0)-katalysiert über Verbindung **7b**<sup>61</sup> zu realisieren (Reaktionsweg d in Abbildung 17). TAKAGI et al. veröffentlichten 1984 eine Reaktionsvorschrift<sup>62</sup> für die Umsetzung un- oder alkylsubstituierter Thiophene zu den entsprechenden Bithienylen. Eine Adaption auf die hier benötigten Formylthiophene bzw. deren Acetale gelang jedoch nicht.

Es war also erforderlich, einen weiteren Syntheseweg zur Schlüsselverbindung **8** zu finden. Dies gelang mit der in Abbildung 18 aufgezeigten Sequenz. Ausgehend von 3-Bromthiophen

(6) wurde 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (8) in drei Reaktionsschritten erhalten. Das im ersten Schritt durch elektrophile Substitution hergestellte 2,3-Dibromthiophen (9) ist auch kommerziell erhältlich. Da die Bromierung jedoch eine sehr gute Ausbeute (81 %) bei niedrigem Arbeitsaufwand lieferte, wurde in der Sequenz vom deutlich kostengünstigerem 3-Bromthiophen (6) ausgegangen. Der zweite Syntheseschritt ist eine Kupfer(II)-katalysierte Homokupplung eines Thienylmetallats.



a = N-Bromsuccinimid, HOAc   b = 1. EtMgBr, 2. CuCl<sub>2</sub> / Diethylether   c = 1. nBuLi, 2. CuCl<sub>2</sub> / Diethylether   d = 1. *tert.*-BuLi, 2. DMF / Diethylether

Abbildung 18: Alternativer Syntheseweg zu 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl

Die Organometallspezies kann dabei entweder das entsprechende Grignardreagenz oder aber das Lithiumthienyl sein. Aufgrund der deutlich höheren Reaktivität erfolgt die Metallierung in beiden Fällen nur in 2-Position. Das Grignardreagenz wird durch eine Umgrignardisierung aus Ethylmagnesiumbromid hergestellt<sup>63</sup>. Das so erhaltene 3-Bromthienyl-2-magnesiumbromid wird anschließend in eine Suspension von wasserfreiem Kupfer(II)chlorid getropft und bei Raumtemp. zu 3,3'-Dibrom-2,2'-bithienyl umgesetzt. Diese Variante lieferte eine Ausbeute von 42 % (Lit. 36 %). Die Organolithiumspezies wird durch Reaktion von 2,3-Dibromthiophen (9) mit nButyllithium bei -70 °C gebildet<sup>64</sup>. Man erhält auf diesem Wege 3,3'-Dibrom-2,2'-bithienyl (10) in einer Ausbeute von 53 % (Lit.: 55 %). 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (8) wird im letzten Schritt der Synthesesequenz durch Lithiierung mit *tert.*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dimethylformamid nach abschließender Hydrolyse in 56 % (Lit. 40 %) Ausbeute gemäß MITSUMORI et al.<sup>65</sup> erhalten.

Der weitere Syntheseverlauf ist in Abbildung 19 dargelegt. Er sieht als nächsten Schritt eine intramolekulare McMURRY-Reaktion vor. Dabei hat es sich bei größeren Ansätzen als sinnvoll erwiesen, das hydrolysierte Reaktionsgemisch über Nacht stark zu rühren, um durch den Luft eintrag in die Suspension eine vollständige Oxidation der niedervalenten Titanspezies zum Titandioxid zu erreichen. Dieses kann leichter abgetrennt werden. So wurde das Benzo-[2,1b:3,4-b']dithiophen (11) in 47 %iger Ausbeute erhalten. Es kann unter den bekannten Be-

dingungen in guter Ausbeute (58 %) formyliert werden. Das schwach gelbe 2,7-Diformylbenzo [2,1-b:3,4-b']dithiophen (**12**) war bislang literaturunbekannt und dient als Precursor für die Chromophorsynthese.

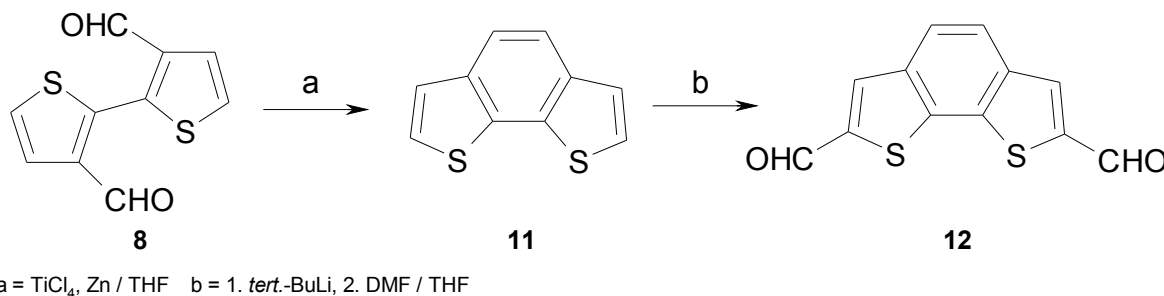


Abbildung 19: Synthese des 2,7-Diformylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen

Durch eine KNOEVENAGEL-Kondensation von **12** mit doppelt aktivierten Methylenverbindungen in Toluol unter Zugabe von Piperidiniumacetat werden schwerlösliche nichtfluoreszente Farbstoffe erhalten (Abbildung 20).

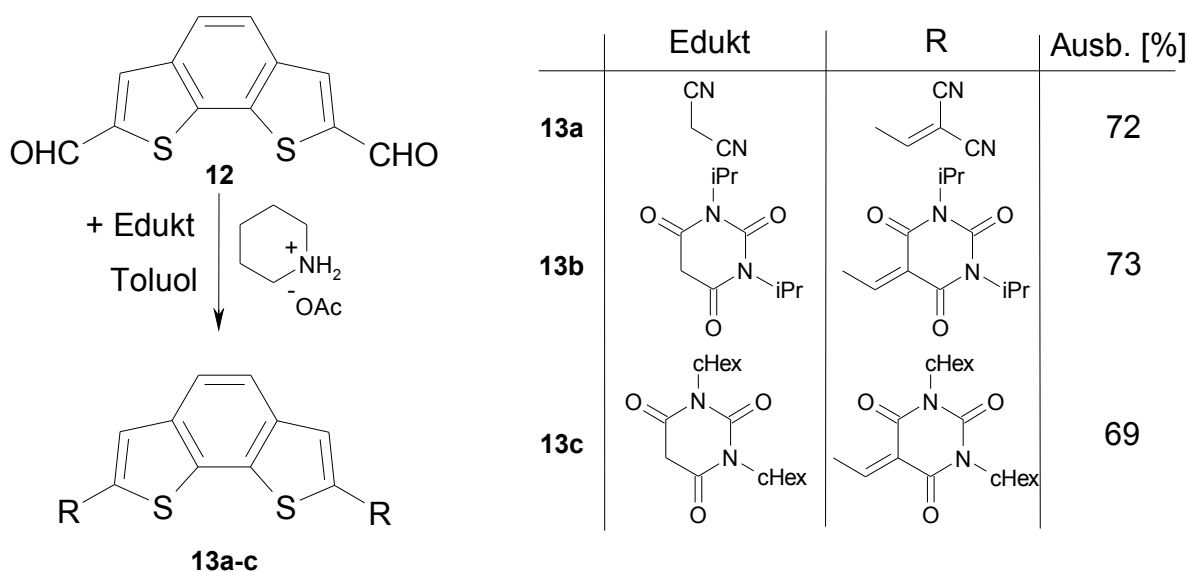


Abbildung 20: Knoevenagel-Kondensation von 2,7-Diformylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen zu neuartigen Farbstoffen

2,7-Bis(dicyanoethenyl)-benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**13a**) ist ein extrem schwerlöslicher gelber Feststoff. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte der Farbstoff nicht gereinigt werden. Spektroskopische Untersuchungen waren ebenfalls nicht möglich. Die Ausbeute bezieht sich daher auf das Rohprodukt. Von den orangeroten Barbitursäurederivaten **13b** und **13c** konnten Spektren erhalten werden. Da auch sie schlecht löslich sind, war der Substanzverlust

---

durch die Aufarbeitung sehr hoch. Da die Substanzen nicht die gewünschten optischen Eigenschaften aufwiesen, wurde auf weitere Optimierungsarbeit verzichtet. Die substituierten Barbitursäuren wurden aus den entsprechenden Dialkylcarbodiimiden gemäß einer Literaturvorschrift von BOSE et al.<sup>66</sup> hergestellt.



### 3.3. Darstellung der Dibenzothiophene und Dibenzothiophendioxide

#### 3.3.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **16** und **17** erfolgte gemäß Literaturvorschriften von SIRRINGHAUS et al.<sup>67</sup> Dabei wurde die Ausbeute der elektrophilen Substitution von **14** zum Dibromid **15** deutlich verbessert (70 % / Lit.<sup>67</sup>: 57 %). **16** ist nicht auf direktem Wege durch Bromierung von Dibenzothiophen zugänglich. Eine solche Reaktion liefert das 2,8-Dibromid, in dem das Brom *para*-ständig zum Schwefel eingebaut wird<sup>68, 69</sup> Das 4,6-Dibromdibenzothiophen mit den beiden Bromatomen in *ortho*-Position ist ebenfalls bekannt<sup>70</sup>. Ein 2,4,6,8-Tetrabromdibenzothiophen ist ebenso unbekannt, wie das unsymmetrisch substituierte 2,6-Dibromdibenzothiophen.

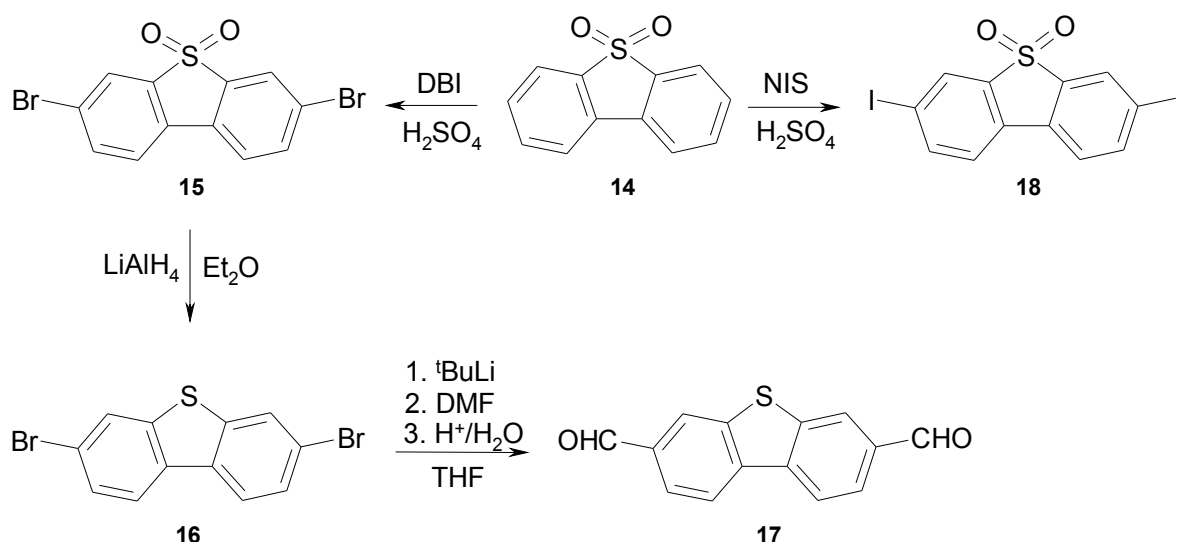
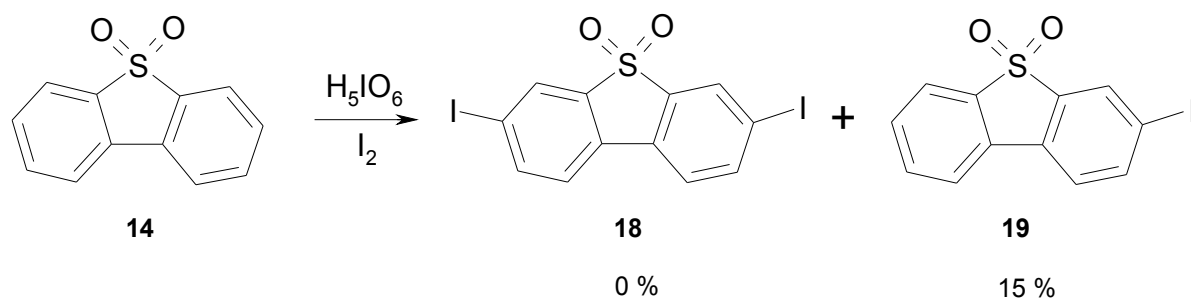


Abbildung 21: Synthese der Ausgangsverbindungen **15**, **16**, **17**, **18**

Der Bisaldehyd **17** war bislang unbekannt und konnte aus **16** durch eine Reaktionssequenz von Lithiierung und Formylierung leicht in guter Ausbeute (87 %) erhalten werden. Die Synthese des Diiodids **18** gelang mit NIS (*N*-Iodsuccinimid) als Iodierungsreagenz in konz. Schwefelsäure in befriedigender Ausbeute (56 %). **18** ist zwar literaturbekannt, jedoch verlief in dem in Japan veröffentlichten Verfahren<sup>71</sup> die Synthese vergleichbarer Ausbeute (52 %) über eine Sandmeyer-Reaktion aus dem entsprechenden 3,7-Diamin, welches seinerseits nur in mäßigen Ausbeuten zugänglich ist. Das hier genutzte Verfahren erleichtert demnach den Zugang zu dieser Ausgangsverbindung erheblich. Ebenfalls zu erwähnen ist, dass die Umsetzung von **14**

mit Iod/Periodsäure auch beim Einsatz von vier Moläquivalenten Iod nur das bislang nicht beschriebene Monoiodid **19** und nicht **18** liefert (Abbildung 22).



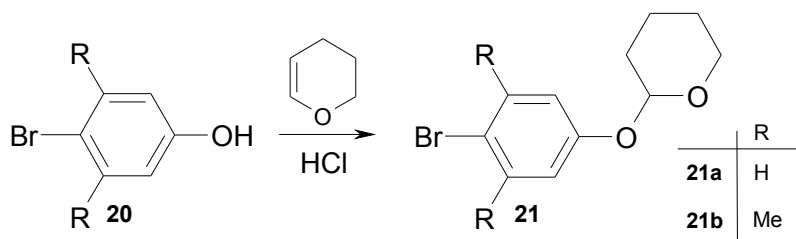
**Abbildung 22:** Umsetzung von **14** mit einem hohen Überschuß Iod/Periodsäure liefert ausschließlich **19**

Berücksichtigt man, dass dabei die Ausbeute an Monoiodid sehr schlecht ist, scheint dieser Weg zur Iodierung von Dibenzothiophen-S,S-dioxid (**14**) generell wenig geeignet.

Die Dihalogenide sind außerordentlich temperaturstabil. Sie schmelzen unzersetzt oberhalb 290 °C (auch das Diiodid !). Dabei scheinen die Dioxide **15** und **18** zuvor noch einen am Heiztischmikroskop beobachtbaren Phasenumwandlungspunkt zu durchlaufen, welcher in der Literatur für **15** häufig auch fälschlicherweise als Schmelzpunkt niedergelegt ist. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop schlossen dabei einen flüssigkristallinen Zustand aus, DSC-Messungen konnten leider nicht durchgeführt werden.

### 3.3.2. Darstellung der Diarylamine 32 - 40

Für die Synthese einiger Diarylamine werden die THP-geschützten Bromphenole **21** benötigt. Lediglich das THP-Derivat des *p*-Bromphenols **21a** ist kommerziell erhältlich, wurde aber aus Kostengründen synthetisiert. Die Einführung der Schutzgruppe gelang in Dihydropyran als



**Abbildung 23:** Veretherung der Bromphenole **20a,b** mit 2,3-Dihydropyran zu den THP-Ethern **21a,b**

Reaktand und Lösungsmittel sowie Salzsäure oder Pyridinium-*p*-toluolsulfonat als Katalysator, wie in Abbildung 23 gezeigt.

Für 2,6-Dimethyl-4-(tetrahydropyranyloxy)-brombenzol (**21b**) zeigte sich, dass die THP-geschützte Verbindungen sich durchaus thermisch zersetzen können. Für **21a** erfolgte die Aufarbeitung durch Destillaton im Hochvakuum, **21b** ließ sich hingegen nicht unzersetzt destillieren und wurde daher chromatographisch gereinigt. Bei der massenspektrometrischen Analyse lies sich bei Elektronenstoßionisation kein Molekülion mehr detektieren. Ein GC/MS bestätigt jedoch die hohe Reinheit des THP-Ethers, hier konnte das Molekülion nachgewiesen werden. Dennoch ist der Basispeak die entschützte Substanz **20**, das DHP-Fragment wurde ebenfalls mit hoher Häufigkeit detektiert. Dieses Verhalten konnte ebenfalls bei den meisten THP-geschützten Chromophoren beobachtet werden.

Die genutzten Diarylamine sind nur zum Teil im Handel erhältlich. Die THP-geschützten *N*-Phenoxyaniline waren bisher unbekannt. Daher wurden die Verbindungen durch eine Pd-katalysierte Aminierung nach BUCHWALD aus den entsprechenden Brombenzolen **21-23** und Anilinen **24-31** hergestellt (Abbildung 24). Die Reaktionen verlaufen innerhalb von 2 h bei 70°C mit Tris-(dibenzyliden-aceton)dipalladium(0) als Katalysator in sehr guten Ausbeuten von 81 – 95 %. Die eingesetzten Aniline **24-31** wurden jeweils frisch destilliert.

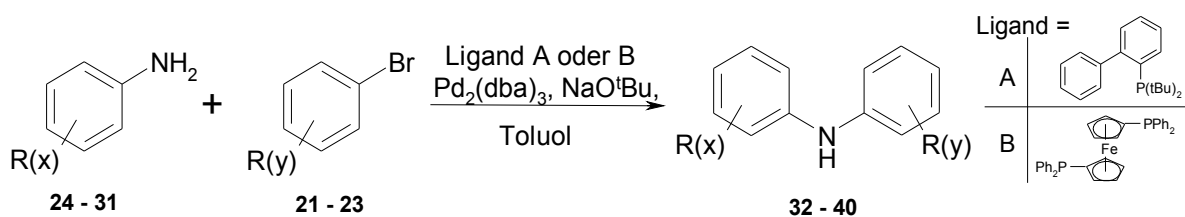

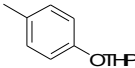
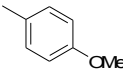
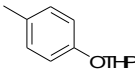
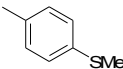
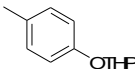

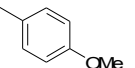
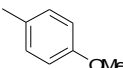
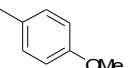
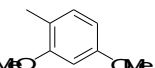

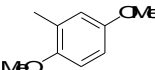

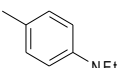

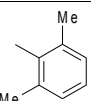
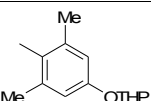


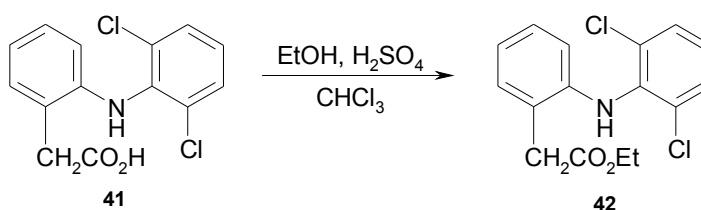
Abbildung 24: Synthese der Diarylamine **32 - 40**

Die Reaktion wurde für einige Amine mit zwei unterschiedlichen Liganden durchgeführt. Als Base wurde Natrium-*tert.*-butoxid genutzt. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten bezogen auf die Brombenzole als Unterschusskomponenten angegeben. Dabei erwies sich das von BUCHWALD et al.<sup>72</sup> entwickelte und ausschließlich bei Fa. STREM kommerziell erhältliche 2-(Di-*tert.*-butylphosphino)biphenyl (Ligand A) dem etablierten Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, DPPF (Ligand B), überlegen. Bei der Synthese von Verbindung **31** zeigte sich jedoch, dass DPPF bei sterisch anspruchsvolleren Substraten zu bevorzugen ist.

**Tabelle 1** : Ausbeuten der Pd-katalysierten reduktiven Aminierung von Anilinen

<i>R(x)</i>	<i>R(y)</i>	<i>Produkt</i> <i>Nr.</i>	<b>Ausbeute (%)</b> <b>mit Ligand</b>	
			<b>A</b>	<b>B</b>
<b>24</b> 	<b>21a</b> 	<b>32</b>	41	92
<b>25</b> 	<b>21a</b> 	<b>33</b>	--	92
<b>26</b> 	<b>21a</b> 	<b>34</b>	--	82
<b>24</b> 	<b>22</b> 	<b>35</b>	--	92
<b>27</b> 	<b>22</b> 	<b>36</b>	58	91
<b>28</b> 	<b>23</b> 	<b>37</b>	--	87
<b>29</b> 	<b>23</b> 	<b>38</b>	--	81
<b>30</b> 	<b>23</b> 	<b>39</b>	--	0
<b>31</b> 	<b>21b</b> 	<b>40</b>	67	14

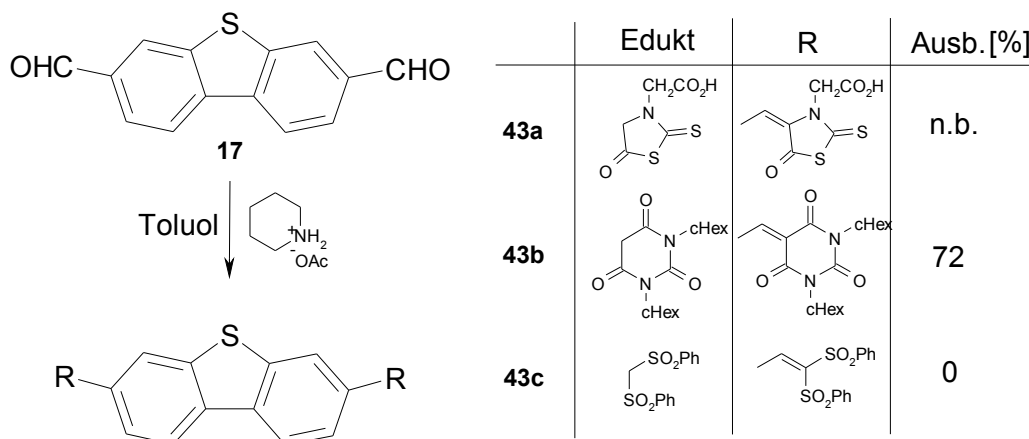
-- nicht durchgeführt; 0 kein Produkt isolierbar.

**Abbildung 25:** Veresterung von Diclofenac (**41**)

Der Ethylester des Antirheumatikums Diclofenac (**41**), der 2-(2,6-Dichlorphenylamino)-phenyl]-acetessigsäureethylester (**42**) ist in einer Patentschrift<sup>73</sup> beschrieben. Die angegebene Ausbeute beträgt 15 %. Entgegen dem dort beschriebenen Verfahren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Synthese nicht mit dem hochtoxischen Diethylsulfat durchgeführt, sondern in einer klassischen säurekatalysierten Veresterung in Trichlormethan am Wasserabscheider (Abbildung

25). So konnten 75.3 % 2-(2,6-Dichlorphenylamino)-phenyl]-acetessigsäureethylester (**42**) erhalten und damit die Ausbeute gegenüber dem Patent verfünffacht werden.

### 3.3.3. Darstellung der Dibenzothiophenchromophore



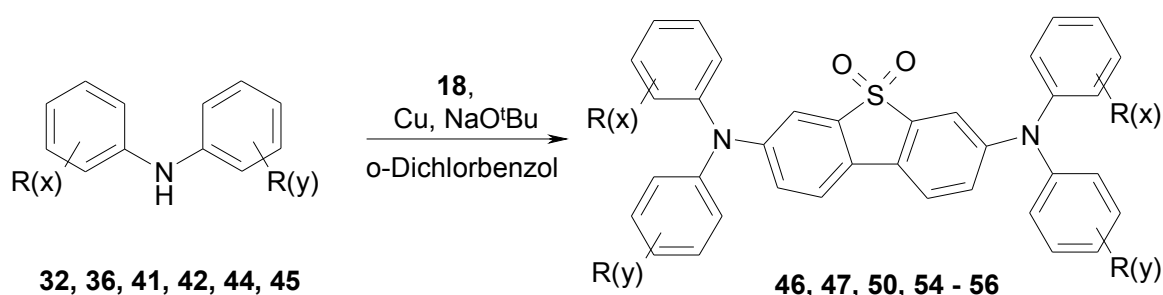
**Abbildung 26:** Knoevenagel Kondensation von 3,7-Diformyldibenzothiophen zu neuartigen Farbstoffen **43a-c**

Die Synthese der Dibenzothiophenchromophore **43** in einer KNOEVENAGEL-Kondensation aus 3,7-Diformylbenzodithiophen (**17**) gelang nur in Einzelfällen. Die Umsetzung von **17** mit *N*-Rhodaninessigsäure lieferte ein scharlachrotes Produkt **43a**, vermutlich das Gemisch aus *E*- und *Z*-Isomer in syn- und anti-Stellung, das jedoch in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war. In guter Ausbeute (72 %) konnte der aus *N,N'*-Dicyclohexylbarbitursäure synthetisierte Farbstoff **43b** isoliert werden. Eine Umsetzung mit Bis(phenylsulfonyl)methan zu **43c** gelang nicht. Die erhaltenen Substanzen sind in den meisten Solventien nicht oder nur schwer löslich. Sie zeigen keine Fluoreszenz und sind daher für die TPLSM ungeeignet. Daher wurde auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

### 3.3.4. Darstellung der Tetraaryldibenzothiophendioxid-3,7-diamine

*N,N'*-Diphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamine wurden erstmals 1905 aus dem harzartigen Rückstand der Reaktion von Diphenylamin mit Oleum ohne Angabe von Ausbeuten




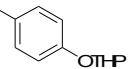
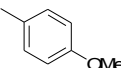
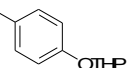
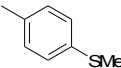
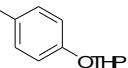
isoliert <sup>74</sup>. Auf dem ersten Blick eröffnet sich mit diesem Verfahren ein direkter Zugang zu einem geeigneten Precursor für die Darstellung von Diaryldiphenyldibenzodioxid-3,7-diaminen. Die Aufarbeitung der Reaktion ist jedoch äußerst aufwändig und die möglichen Zielverbindungen sind auf die Gruppe der Diaryldiphenyl-Derivate limitiert. Daher wurde mit Hilfe moderner Synthesemethoden andere Synthesewege zur Darstellung der Dibenzothiophen*S,S*-dioxidchromophore beschritten. Dazu standen die Verbindungen **15** und **18** bereits aus der Synthesesequenz der Dibenzothiophenchromophore zur Verfügung.



**Abbildung 27:** Ullmann-Kupplung von **18** zu Tetraaryldibenzothiophen-3,7-diaminen

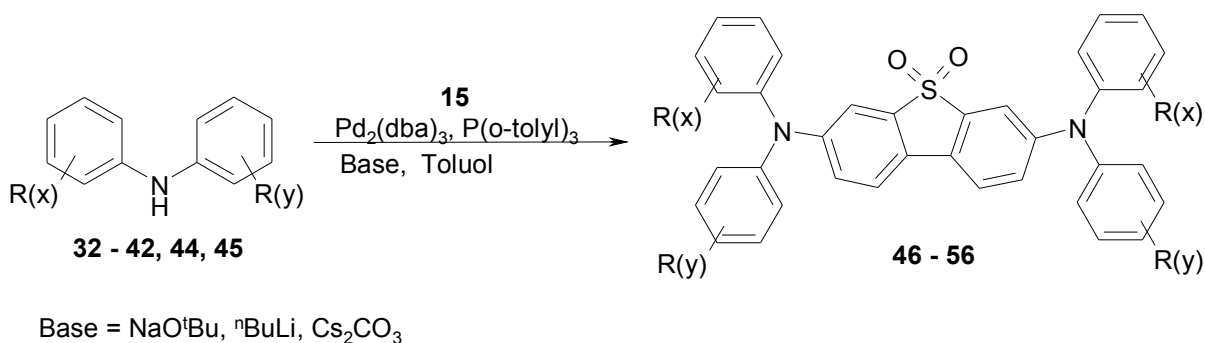
Aus dem Diiodid **18** können die Zielverbindungen via Ullmann-Amin-Kupplung erhalten werden, die recht hohe Temperaturen (160 °C) erfordert. Es zeigte sich, dass nur die Stammverbindung *N,N,N',N'*-Tetraphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (**46**) sich auf diesem Wege in nennenswerter Ausbeute erhalten liess. Insbesondere die THP-ether zeigen sich als sehr temperaturlabil. Dies belegen auch die Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Massenspektren via Elektronenstoßionisation. Die eingesetzten Amine sind Tabelle 2 zu entnehmen.

**Tabelle 2:** Ausbeuten der Synthesen zu N,N,N',N'-Tertaaryldibenzothiophen-S,S-dioxid-3,7-diaminen

<i>Edukt Nr.</i>	<i>R(x)</i>	<i>R(y)</i>	<i>Produkt Nr.</i>	<i>Ullmann-Kupplung</i>	<i>Buchwald-Aminierung</i>
				Ausbeute (%)	Ausbeute (%)
44			46	10	25
32			47	0	37
33			48	--	35
34			49	--	19

<i>Edukt Nr.</i>	<i>R(x)</i>	<i>R(y)</i>	<i>Produkt Nr.</i>	<i>Ullmann-Kupplung</i>	<i>Buchwald-Aminierung</i>
				Ausbeute (%)	Ausbeute (%)
36			50	0	37
37			51	--	0
38			52	--	0
40			53	--	0
41			54	0	0
42			55	0	0
45			56	0	0

-- nicht durchgeführt; 0 kein Produkt isolierbar.



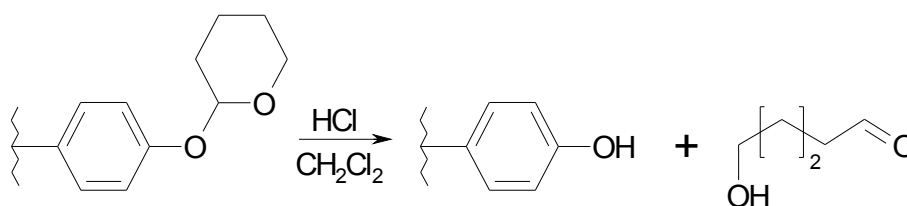
**Abbildung 28:** Versuche zur Pd-katalysierten Aminierung von **15** zu Tetraaryldibenzothiophen-3,7-diaminen **46 - 51**

Aus dem Dibromid **15** erfolgt die Darstellung durch die Palladium-katalysierte Kupplung der sekundären Amine nach BUCHWALD et al. In der Regel wurden die Amine zuvor mit Hilfe von nButyllithium bei Temperaturen von ca. -5 °C deprotoniert. Nur Amine, die saure Funktionalitäten oder aber andere gegenüber starken Basen reaktive Substituenten aufweisen, wie das eingesetzte Diclofenac (**41**) oder dessen Ester **42**, wurden durch Zugabe von Natrium-*tert.*-butoxid bei Raumtemp. deprotoniert. Zur Umsetzung von Diclofenac (**41**) wurde ebenfalls ein

weiterer Versuch mit Caesiumcarbonat als Base durchgeführt. Generell gelang die Synthese jedoch nur für Substrate, die keinen Substituenten in *ortho*-Stellung zum Amin-Stickstoff auswiesen. Offenbar ist die sterische Hinderung bei den anderen Substraten zu groß.

Die NMR-Spektroskopie löst bei Raumtemp. für die THP-Ether beide Rotamere auf, die Rotationsbarriere wurde nicht bestimmt. Man erhält so für die peripheren aromatischen und aliphatischen Atome der Diphenylaminofunktionalitäten doppelte Signalsätze. Diese sind nur im  $^{13}\text{C}$  NMR ausreichend gut aufzulösen. Da die Differenzen sich üblicherweise im Bereich von 0.1 - 0.2 ppm bewegen, wurde auf eine differenzierte Zuordnung für beide Rotamere verzichtet.

Das Abspalten der THP-Schutzgruppen mit Salzsäure in Dichlormethan liefert die Diphenol-Derivate (Abbildung 29). Dabei erwies sich das aus **49** erhaltene methylmercaptosubstituierten Derivat **59** als zu instabil. Es konnte nicht isoliert werden. Verbindung **57** und **58** wurden in guter Ausbeute isoliert, wie in Tabelle 3 angegeben.



**Abbildung 29:** Entschützen der THP-Ether

Unter diesen Bedingungen bildet sich der 4-Hydroxypentylaldehyd. Es gibt aber deutliche Hinweise in den aufgenommenen NMR und Massenspektren der THP-Ether, das thermisch auch eine Abspaltung von 2,3-Dihydropyran erfolgen kann (siehe oben).

**Tabelle 3:** Darstellung der *N,N'* Diaryl-*N,N'*-hydroxyphenyl-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamine

<i>Edukt</i>	<i>Produkt</i>	<i>Ausbeute (%)</i>
<b>47</b>	<b>57</b>	75
<b>48</b>	<b>58</b>	72
<b>49</b>	<b>59</b>	0



Ein Zeichen ist das Auftreten eines Signals für eine Fragment der Masse 84 im MS der Verbindungen **47-49**, welches gemäß des Isotopenmusters kein Chlor enthält, demnach also keine Verunreinigung durch Dichlormethan bedeutet.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Veretherung von **57** mit Halogenessigsäureestern unternommen. Die Isolierung eines einheitlichen Produktes gelang jedoch nicht, da die erhaltenen Substanzmengen für eine Reinigung nicht ausreichten.

### 3.3.5. Mechanistische Betrachtungen zur reduktiven Aminierung

Der Mechanismus dieser palladiumkatalysierten reduktiven Aminierung ist auch gegenwärtig noch im Focus vieler Veröffentlichungen. So veröffentlichten SINGH et al. 2002 eine detaillierte Studie über den Mechanismus der Pd(BINAP)-katalysierten Aminierung von Arylbromiden<sup>75</sup>. In Abbildung 30 ist der von den Autoren propagierte Synthesekyklus dargestellt. Auch wenn die Autoren sich hier explizit mit BINAP als Ligand beschäftigen, sollte der vorgeschlagene Mechanismus prinzipiell auch auf andere Liganden übertragbar sein.

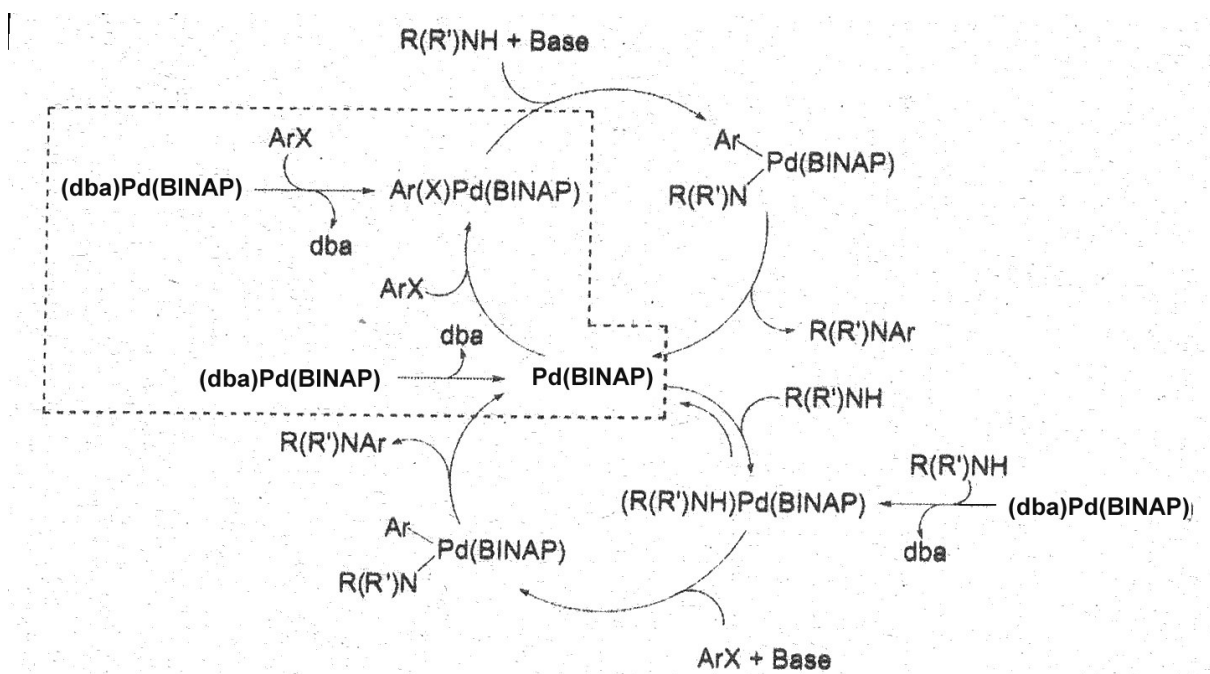


Abbildung 30: Katalysezyklus nach Singh et al.<sup>75</sup>

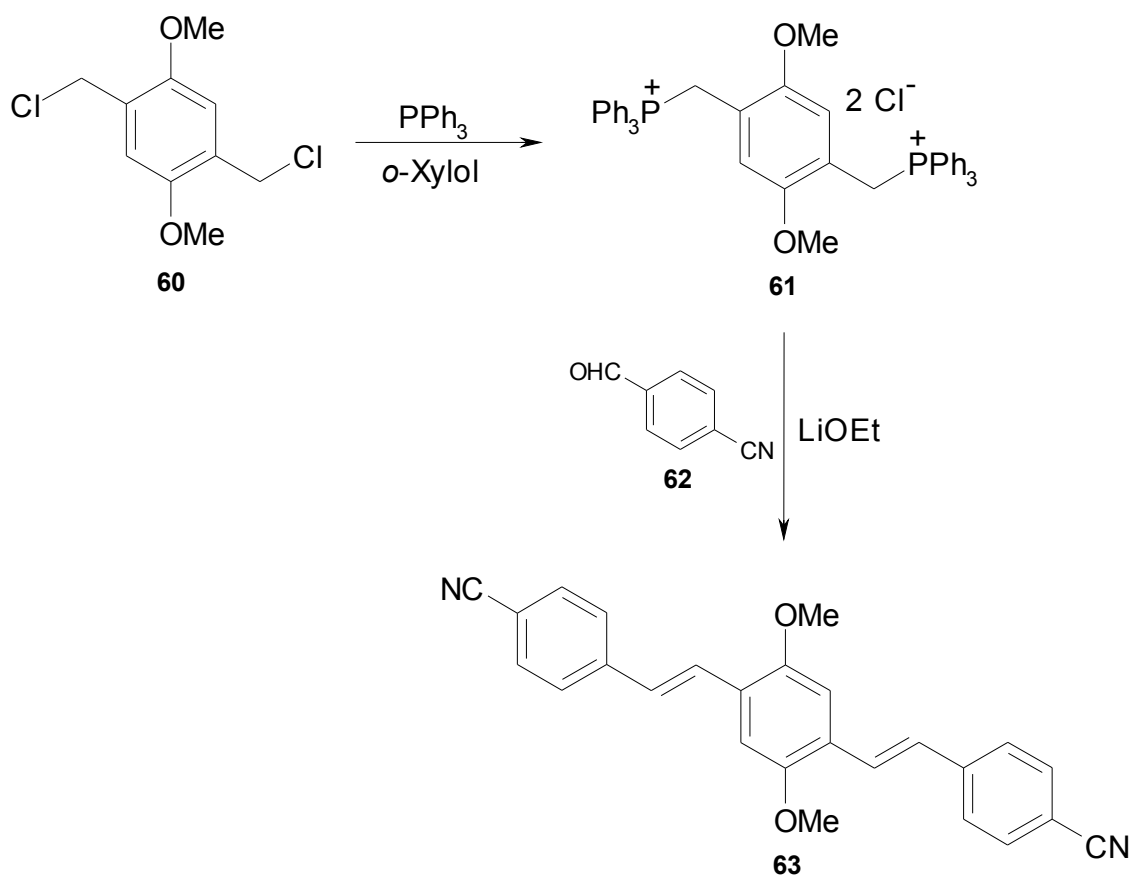
Die im Kasten dargestellte Sequenz führt zur Darstellung der katalytisch aktiven Pd(BINAP)-Spezies. Von ihr ausgehend sind prinzipiell zwei Katalysezyklen denkbar, in denen einmal das

Arylhalogenid  $\text{ArX}$  im anderen Fall das Arylamin  $\text{R(R')NH}$  zuerst am Palladium addiert wird. Dies zeigt deutlich, dass die Base nicht nur die Funktion hat, die reduktive Eliminierung zu erleichtern. Dadurch werden die in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen besser erfasst. Das Arylhalogenid ist die Überschusskomponente, sie wird zuerst addiert, bevor das Lithiumdiarylamid an den Katalysator gebunden wird.

Mit BINAP als Liganden lassen sich auch ortho-substituierte sekundäre Diarylamine alkylieren, wie WOLFE und BUCHWALD zeigen konnten<sup>76</sup>. Eine Arylierung wird jedoch nicht beschrieben. Desweiteren sind auch immer neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Ligandersynthese zu beobachten, die diese äußerst nützliche Reaktion weiter entwickeln. Eine ausgezeichnete aktuelle Übersicht über den synthetischen Wert der reduktiven Pd-katalysierten Aminierung sowie der Nutzung neuer Liganden liefern MURCI und BUCHWALD<sup>77</sup>. Auch ein Verfahren in wässrigen Systemen ist seit kurzem beschrieben<sup>78</sup>.

### 3.4. Darstellung von 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (**63**)

Die Synthese der Modellverbindung 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (**63**) gelang aus der durch Chlormethylierung<sup>79</sup> synthetisierten Verbindung **60**. In einer Wittig-Reaktion des erhaltenen Ylids<sup>79</sup> **61** mit 4-Cyanobenzaldehyd (**62**) konnte **63** in mäßiger Ausbeute erhalten werden.



**Abbildung 31:** Synthese von 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (**63**)

Zur Gewährleistung der *all-trans* Geometrie wurde das erhaltene Produkt in Cyclohexan gelöst und mit wenigen Kristallen Iod erwärmt, um das thermodynamisch stabilere Produkt zu erhalten. Die *all-trans*-Geometrie wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt (vgl. Kapitel 4.3.2). **63** ist ein neuer gelbkristalliner Feststoff, der in Lösung hochintensive grüne Fluoreszenz zeigt.

## 4 Eigenschaften der Chromophore

Zur Überprüfung der Eignung der hergestellten Chromophore wurden ihre linear und ihre nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden zunächst die Einphotonenabsorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Zur Beurteilung der nichtlinear optischen Eigenschaften konnten für einige Chromophore TPE-Spektren herangezogen werden, die an der Universität Bayreuth im AK Prof. Dr. SCHWÖRER aufgenommen wurden. Für die Überprüfung der Eignung für die TPLSM wurden im AK Prof. Dr. GERICKE an der TU Braunschweig TPA-Spektren erhalten, die mit Hilfe des selben TPLS-Mikroskops aufgenommen wurden, mit dem auch die Imaging-Experimente an Zwiebel- und Humanhaut durchgeführt wurden. Darüber hinaus sind im Einzelfalle Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden, um strukturelle Besonderheiten aufzuklären.

### 4.1. Linearoptische Eigenschaften

#### 4.1.1. Einphotonen-Absorptionsspektren (UV/Vis-Spektren)

Die synthetisierten Verbindungen wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie in den Lösungsmitteln 1,4-Dioxan, Trichlormethan, Ethanol und Dimethylsulfoxid untersucht. Die Spektren wurden auf einem „HP 8452 A Diode Array Spectrophotometer“ (Fa. Hewlett-Packard) aufgenommen. Als Lösungsmittel dienen „Uvasole“ der Fa. Merck, die Schichtdicke der Küvette betrug 10mm. In den hier präsentierten Spektren wurde die molare Extinktion gegen die Wellenlänge aufgetragen. Als Absorptionsmaximum wird die farbgebende Bande maximaler Intensität angegeben.

#### Bimane

Die Bimane zeigen ein recht breites Absorptionsmaximum. Die Solvatochromie der CT-Bande ist nur sehr schwach ausgeprägt. Nur in 1,4-Dioxan beobachtet man eine nennenswerte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln. Die *cutoff*-Wellenlänge liegt bei **5a** bei 425 nm und bei **5d** bei 450 nm. Damit erfüllt das **5d** soweit die gestellten Rahmenbedingungen. In Abbildung 33 sind exemplarisch die Absorptions-

spektren des **5d** dargestellt. Abbildung 32 gibt eine vergleichende Übersicht der Bimane **5a**, **5c**, **5d**, **5j** in Trichlormethan. Dieser Vergleich liefert Informationen über den Chromophor.

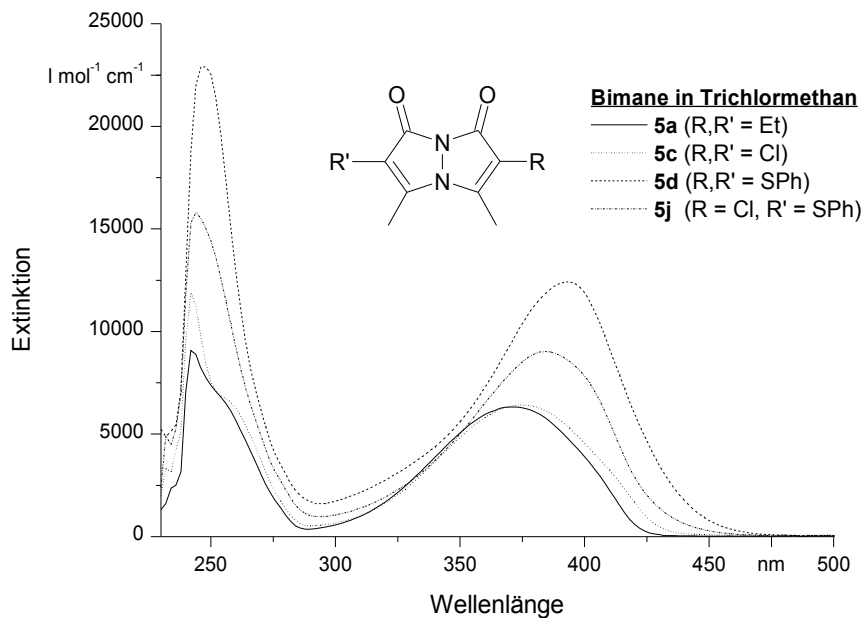


Abbildung 32: UV/Vis-Spektren der Bimane in Trichlormethan

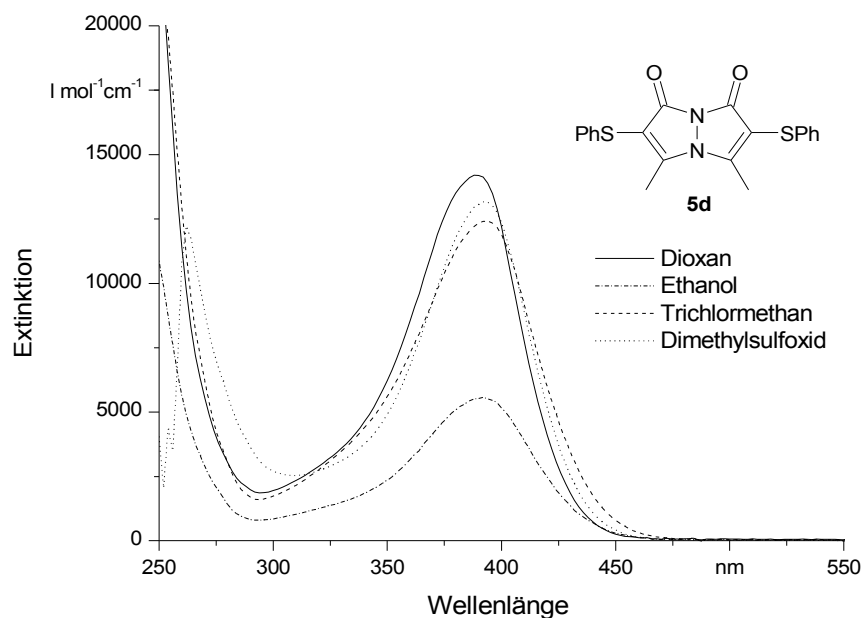
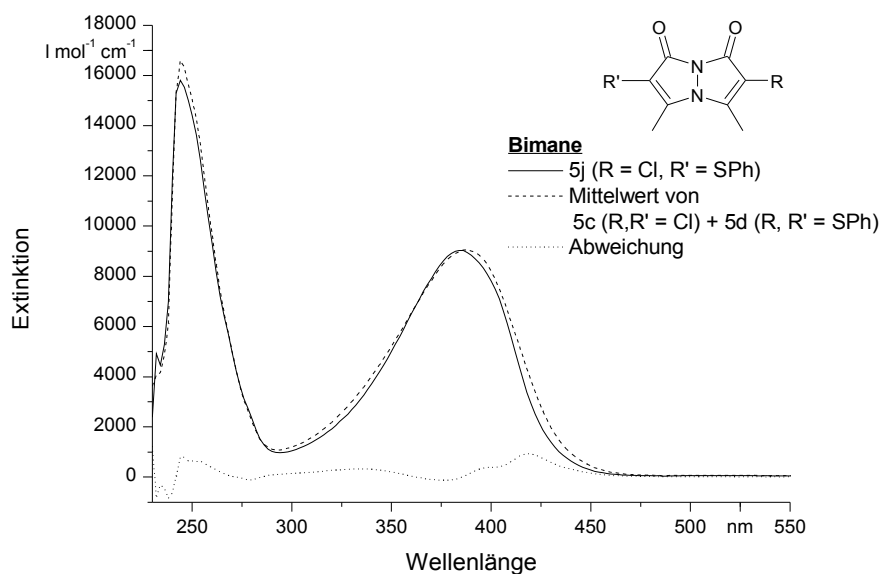


Abbildung 33: UV/Vis-Spektrum von **5d** (Ethanol: Substanz hat sich nicht vollständig gelöst)



**Abbildung 34:** Das Spektrum von **5d** ist aus den Spektren von **5c** und **5j** per Linearkombination abzuleiten

Es fällt auf, dass **5j** nicht zwei Absorptionsmaxima aufweist wie man zunächst vermuten könnte, wenn man bedenkt, dass sich **5j** strukturell aus **5c** und **5d** ableiten lässt. Offensichtlich ist der Chromophor trotz fehlender Konjugation über das gesamte Molekül ausgedehnt. Das Spektrum lässt sich theoretisch auch durch Mittelwertbildung nach Linearkombination aus den Spektren der Bimane **5c** und **5d** gewinnen. In Abbildung 34 ist dieses Vorgehen dargestellt. Die prozentuale maximale Abweichung zwischen gemessenen und berechnetem Spektrum beträgt dabei rd. 5 %, wie aus der gepunkteten Kurve hervorgeht. Die spektroskopisch relevanten Daten der Bimane sind gemeinsam mit denen des Bis(styryl)benzols und der Benzodithiophene in Tabelle 4 zusammengefasst.

### **Bis(styryl)benzol**

Das Bis(styryl)benzol **63** zeigt, wie in Abbildung 35 zu sehen, eine deutlichere Solvatochromie. Die Verbindung zeigt zwei Maxima, wobei das hypsochromere bei steigender Polarität des Lösungsmittels weniger stark bathochrom verschoben wird als das längstwellige EPA-Maximum. Das Absorptionsmaximum liegt zwischen 410 nm (1,4-Dioxan) und 420 nm (Dimethylsulfoxid) und damit an der oberen Grenze der für die TPLSM gesetzten Rahmenbedingungen. Die *cutoff*-Wellenlänge ist bei etwa 475 nm.

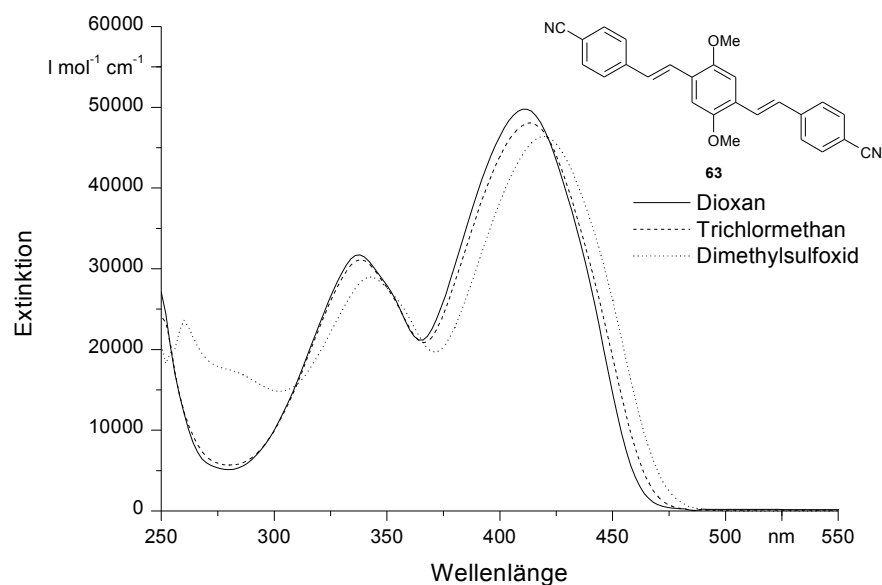
Abbildung 35: UV/Vis-Spektren des Bis(styryl)benzols **63**

Tabelle 4: Absorptionsmaxima der Bimane, des Bis(styryl)benzols und der Benzodithiophene

Verbindung	Lösungsmittel			
	Absorptionsmaximum / $\lambda_{max}$ [nm] (Extinktion / lg $\epsilon$ )			
	1,4-Dioxan	Trichlormethan	Ethanol	Dimethylsulfoxid
<b>5a</b>	366 (3.85)	372 (3.80)	372 (3.80)	3.74 (3.82)
<b>5c</b>	362 (3.80)	374 (3.78)	n.b.	n.b.
<b>5d</b>	388 (4.15)	394 (4.09)	392 (n.b.)	392 (4.12)
<b>5j</b>	n.b.	386 (3.95)	384 (3.96)	n.b.
<b>63</b>	338 (4.50)	338 (4.49)	*)	342 (4.46)
	410 (4.70)	414 (4.68)		420 (4.67)
<b>13b</b>	n.b.	460 (4.71)	n.b.	454 (4.65)
		492 (4.80)		482 (4.67)
<b>13c</b>	452 (4.76)	462 (4.61)	n.b.	n.b.
	482 (4.82)	494 (4.70)		

\*) Substanz nicht vollst. gelöst, daher erfolgte keine Bestimmung von log  $\epsilon$ ; n.b. = nicht bestimmt

### Benzodithiophene

Die Benzodithiophene **13b** und **13c** zeigen sehr schlechte Löslichkeiten und konnten daher nur in ausgewählten Lösungsmitteln untersucht werden. Beide Substanzen zeigen eine Doppel-

bande mit einem Abstand von etwa 30 nm zwischen den Maxima. Die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge um 350 nm zeigen die für kondensierte Aromaten typische fingerartige Feinstruktur. Die untersuchten Benzodithiophene absorbieren bei rund 490 nm. Dies ist im Vergleich zur gesetzten Obergrenze 70 nm zu bathochrom. Damit sind diese Substanzen ungeeignet.

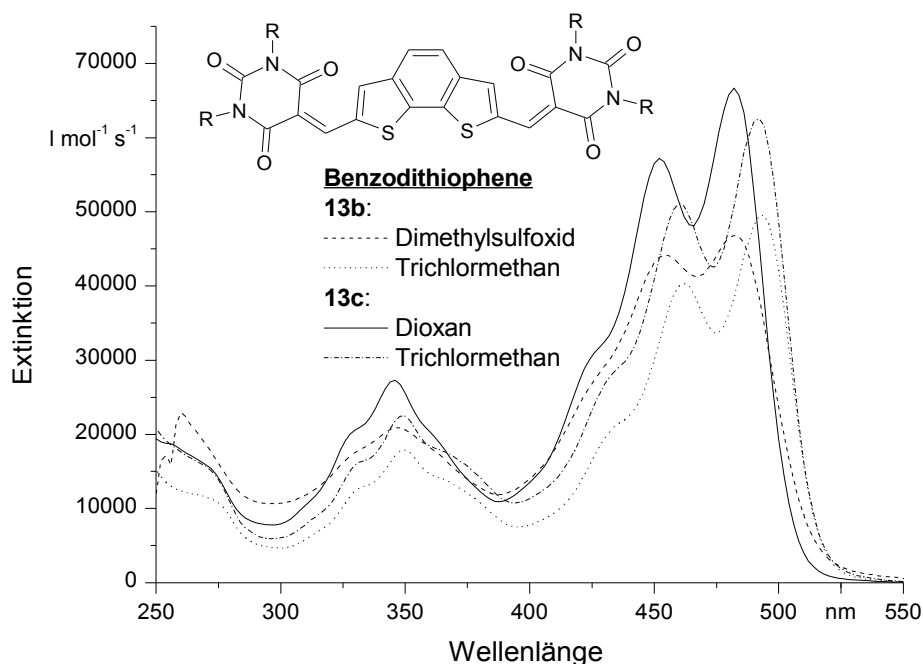


Abbildung 36: UV/Vis-Spektren der Benzodithiophene **13b,c**

Die Abbildung 36 zeigt die Spektren der Benzodithiophene **13b** und **13c**. Erwartungsgemäß hat die geänderte Seitenkette keinen Einfluss auf die Bandenlage, wie aus dem Vergleich der beiden Messungen in Trichlormethan deutlich wird. Von Verbindung **13a** konnten keine Spektren erhalten werden, da es als Pigment vollständig unlöslich ist. Spektroskopische Daten sind Tabelle 4 zu entnehmen.

### Dibenzothiophene und Dibenzothiophendioxide

Das dem [A-D-A]-Konzept gehorchende **43b** zeigt ein den Anforderungen gut genügendes Absorptionsverhalten. Das Absorptionsmaximum liegt bei 404 nm (Ethanol), eine ausgeprägte Solvatochromie ist zunächst nicht festzustellen. Offensichtlich scheint ausschließlich in Trichlormethan eine intensive Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Farbstoff zu bestehen, die eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 410 nm verur-



sacht. Zu polaren Lösungsmitteln hin erfährt die CT-Bande einen hypochromen Shift der Extinktion. In Abbildung 37 sind die Absorptionsspektren dargestellt, die Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Absorptionsbande ist recht breit, die *cutoff*-Wellenlänge beträgt etwa 480 nm.

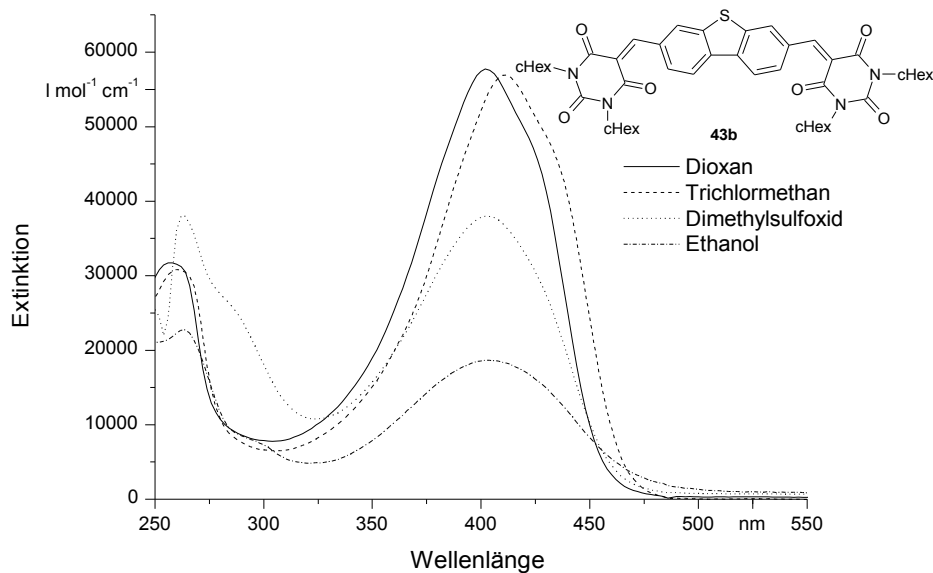


Abbildung 37: UV/Vis-Spektren von **43b** in diversen Lösungsmitteln

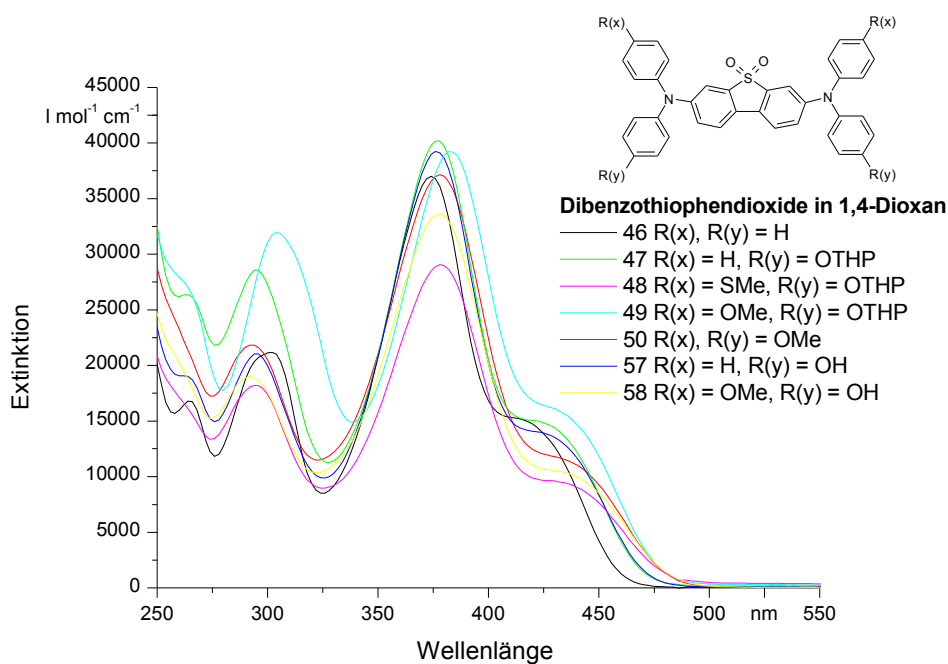


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der Dibenzothiophendioxide in Dioxan

Die spektroskopischen Daten der Dibenzothiophendioxide **46-50**, **57** und **58** sind ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt. Die Substanzen entsprechen im Moleküldesign allesamt dem [D-A-D]-Konzept. Sie unterscheiden sich im Absorptionsverhalten überraschend wenig voneinander. **46** kann als Stammverbindung dieser Chromophorklasse angesehen werden. Seine UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 39 dargestellt. In Abbildung 38 sind die Spektren der unterschiedlichen Dibenzothiophendioxide, jeweils gemessen in 1,4-Dioxan, einander gegenübergestellt. Man kann erkennen, dass das weitergehende Substitutionsmuster ausgehend vom Stammchromophor **46** einen recht geringen Einfluss auf das Absorptionsverhalten zeigt. Damit wird schon deutlich, dass der Chromophor sehr gut funktionalisierbar ist, ohne dabei die Absorptionseigenschaften des Chromophors zu verändern. Eine Abstimmung der Löslichkeit und Solvophilie wird so möglich. Die Verbindungen zeigen eine Doppelbande (374 nm und 420 nm (sh)), wobei der wesentlich intensitätsschwächere bathochrome Übergang als Schulter ausgebildet ist. Dieser zeigt eine deutliche Solvatochromie, da die in 1,4-Dioxan aufgenommenen Spektren einen hypsochromen Shift von etwa 12 nm im Vergleich zu den polareren Lösungsmitteln zeigen. Die Bande maximaler Extinktion zeigt hingegen keine nennenswerte Solvatochromie.

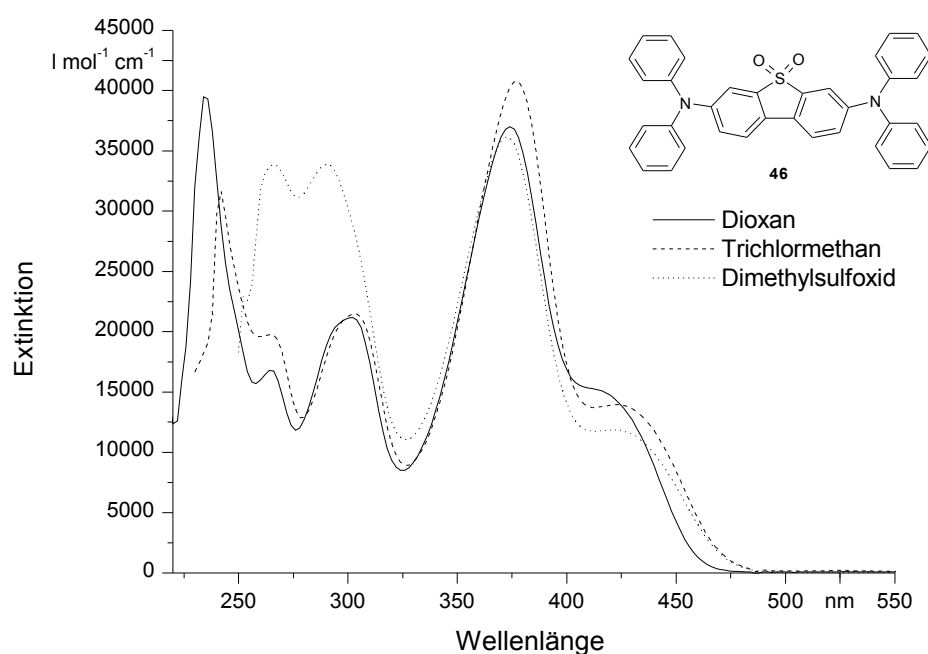


Abbildung 39: UV/Vis-Spektren des Dibenzothiophen-S,S-dioxids **46**

Tabelle 5: Absorptionsmaxima der Dibenzothiophene

Verbindung	Lösungsmittel			
	Absorptionsmaximum / $\lambda_{\max}$ [nm] (Extinktion / lg $\epsilon$ )			
	1,4-Dioxan	Trichlormethan	Ethanol	Dimethylsulfoxid
<b>43b</b>	402 (4.76)	410 (4.76)	404 (4.27)	402 (4.58)
<b>46</b>	374 (4.59)	378 (4.61)	nicht löslich	372 (4.56)
	414 (4.19)	422 (4.15)		422 (4.07)
<b>47</b>	376 (4.61)	380 (4.61)	374 (4.64)	374 (4.58)
	418 (4.18)	430 (4.11)	426 (4.11)	430 (4.05)
<b>48</b>	378 (4.46)	380 (4.57)	376 (4.58)	372 (4.55)
	428 (3.98)	438 (4.02)	432 (4.00)	436 (3.96)
<b>49</b>	382 (4.59)	386 (4.58)	380 (4.42)	380 (4.56)
	428 (4.21)	434 (4.13)	432 (3.92)	434 (4.08)
<b>50</b>	378 (4.57)	380 (4.58)	374 (4.59)	372 (4.54)
	426 (4.08)	434 (4.04)	436 (4.01)	436 (3.94)
<b>57</b>	376 (4.59)	378 (4.59)	nicht löslich	374 (4.57)
	422 (4.15)	432 (4.07)		430 (4.03)
<b>58</b>	378 (4.53)	380 (4.60)	374 (4.62)	372 (4.58)
	432 (4.02)	438 (4.04)	436 (4.04)	438 (3.97)

#### 4.1.2. Fluoreszenzspektren

Für die Messungen der Fluoreszenzspektren wurden die Lösungen für die UV/Vis-Spektroskopie 1:50 verdünnt. Die Messungen erfolgten an einem „SFM25“-Fluoreszenzspektrometer der Fa. Kontron, die Schichtdicke der Quarzküvetten betrug 10 mm.

Die synthetisierten Benzodithiophene (**13**), sowie das 2,7-Bis(*N,N*-Dicyclohexyl-pyrimidin-2,4,6-trion-5-ylidenmethyl)-dibenzothiophen (**43b**) zeigen keine Fluoreszenz. Damit sind alle hergestellten Substanzen, die dem [A-D-A]-Konzept genügen, für die TPLSM ungeeignet.

**Bimane**

Bei den Bimane ist die Anregungswellenlänge gegenüber der Absorptionswellenlänge leicht hypsochrom verschoben. Der STOKES-Shift beträgt bei **5a** etwa 50 nm, bei **5d** sind es sogar 100 nm. Tabelle 6 gibt die optischen Daten der Bimane an. In Abbildung 40 und Abbildung 41 sind die Fluoreszenzspektren der Bimane **5a** und **5d** dargestellt.

*Tabelle 6: Linearoptische Maxima der Bimane*

<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Absorptions- maximum</i>	<i>Anregungs- maximum</i>	<i>Emissions- maximum</i>	<i>STOKES-Shift*</i>
		$\lambda_{max} [nm]$	$\lambda_{ex} [nm]$	$\lambda_{em} [nm]$	$(\lambda_{em} - \lambda_{ex}) [nm]$
<b>5a</b>	1,4-Dioxan	366	362	408	46
	Trichlormethan	372	365	419	54
	Ethanol	372	365	433	78
	Dimethylsulfoxid	374	366	422	56
<b>5d</b>	1,4-Dioxan	388	377	477	100
	Trichlormethan	394	385	491	106
			385	513	128
			382	486	104
	Dimethylsulfoxid	392	382	513	129

(\* = Stokes-Shifts sind berechnet auf das bathochromere Anregungsmaximum)

Das Emissionsspektrum zeigt für **5a** eine Einzelbande, die einen deutlichen bathochromen Shift bei steigender Polarität des Lösungsmittels erfährt. Für das **5d** erkennt man eine Doppelbande, die ebenfalls Bathochromie zeigt. Offensichtlich kann **5d** aus zwei angeregten Zuständen heraus fluoreszieren. Da die Anregungsspektren sich für diese Emissionen nicht unterscheiden, kann angenommen werden, dass unterschiedliche Relaxationswege aus dem angeregtem Zustand möglich sind. Vermutlich stabilisieren die Lösungsmittel ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustandes unterschiedlich gut. Solch ein Verhalten kann in der Mikroskopie von Vorteil sein, da auch die unterschiedliche Polarität der Umgebung einen solchen Effekt bewirken sollte.

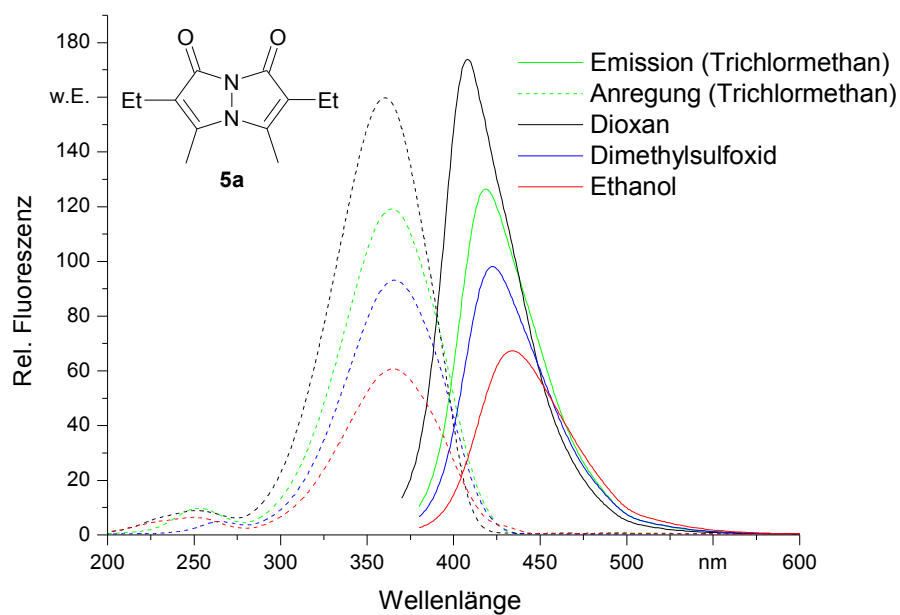


Abbildung 40: Fluoreszenzspektren von **5a**

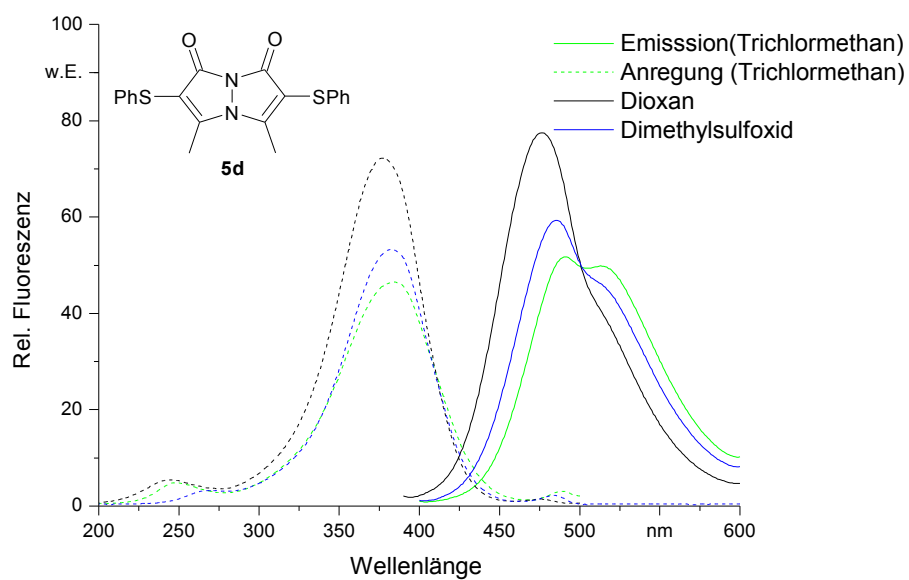


Abbildung 41: Fluoreszenzspektren von **5d**, hoher  $STOKES$ -Shift und bathochrome Verschiebung der Emission

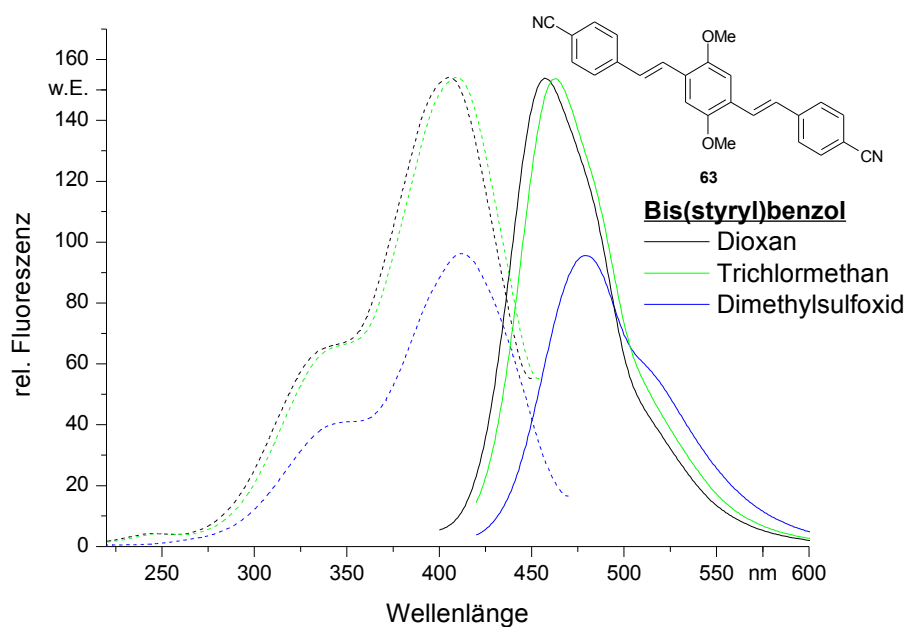
**Bis(styryl)benzol**

Das Bis(styryl)benzol **63** zeigt in seinen Emissionsspektren nur in Dimethylsulfoxid zwei Banden. In Dioxan und Trichlormethan erhält man eine Bande mit deutlich höherer Intensität. Tabelle 7 gibt die optischen Daten wieder.

**Tabelle 7:** Linearoptische Maxima des Bis(styryl)benzols **63**

Verbindung	Lösungsmittel	Absorptions- maximum	Anregungs- maximum	Emissions- maximum	STOKES-Shift*
		$\lambda_{max}$ [nm]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$(\lambda_{em}-\lambda_{ex})$ [nm]
<b>63</b>	1,4-Dioxan	338	342	457	49
		410	406		
	Trichlormethan	338	344	463	53
		414	410		
	Dimethylsulfoxid	342	352	479	56
		420	413		

(\* = Stokes-Shifts sind berechnet auf das bathochromere Anregungsmaximum)



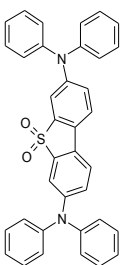
**Abbildung 42:** Fluoreszenzspektren des Bis(styryl)benzols **63**

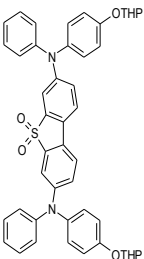
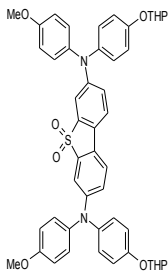
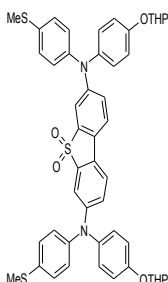
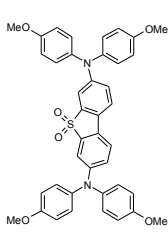
Die Anregungsmaxima sind gegenüber den Absorptionsmaxima schwach bathochrom verschoben. Der STOKES-Shift beträgt etwa 50 nm und damit mit **5a** vergleichbar. In Abbildung 42 sind Anregungs- und Emissionsspektrum wiedergegeben. Man erkennt, dass ein STOKES-Shift von 50 nm nicht als ausreichend gelten kann, da die Überlappung der Flanken der Anregungs- und Emissionsspektren zu groß ist. Solche Verbindungen zeigen meist keine ausreichende Langzeitstabilität gegenüber optischer Anregung.

### Dibenzothiophendioxide

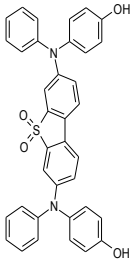
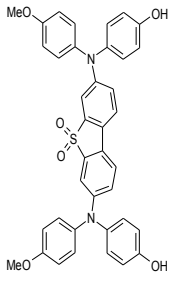
Die Dibenzothiophendioxide zeigen in ihren Fluoreszenzspektren einen sehr starken Lösungsmiteleinfluss. Sie fluoreszieren in Trichlormethan und 1,4-Dioxan wesentlich intensiver als in Ethanol und Dimethylsulfoxid. Daher wurden die Spektren der beiden polareren Lösungsmittel mit den UV-Stammlösungen gemessen und nicht wie für Trichlormethan und 1,4-Dioxan 1:50 verdünnt. In den nachfolgend dargestellten Spektren sind, neben den Originalmesskurven, auch gegebenenfalls die auf 1:50-Verdünnung extrapolierten Kurvenverläufe der Messungen in Ethanol und Dimethylsulfoxid angegeben. In Tabelle 8 sind die optischen Daten für die untersuchten Dibenzothiophendioxide aufgeführt. Die angegebenen STOKES-Shifts sind definitionsgemäß bezogen auf das bathochromere Anregungsmaximum und liegen zwischen 60 nm (1,4-Dioxan, **46**) und 115 nm (Dimethylsulfoxid, **48**). Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzspektren lässt sich nicht nur an der Emissionsintensität festmachen, sondern auch an dem bathochromen Shift, den die Banden in polareren Lösungsmitteln erfahren.

**Tabelle 8:** Linearoptische Daten der Dibenzothiophendioxide (\* = Stokes-Shifts sind berechnet auf das bathochromere Anregungsmaximum)

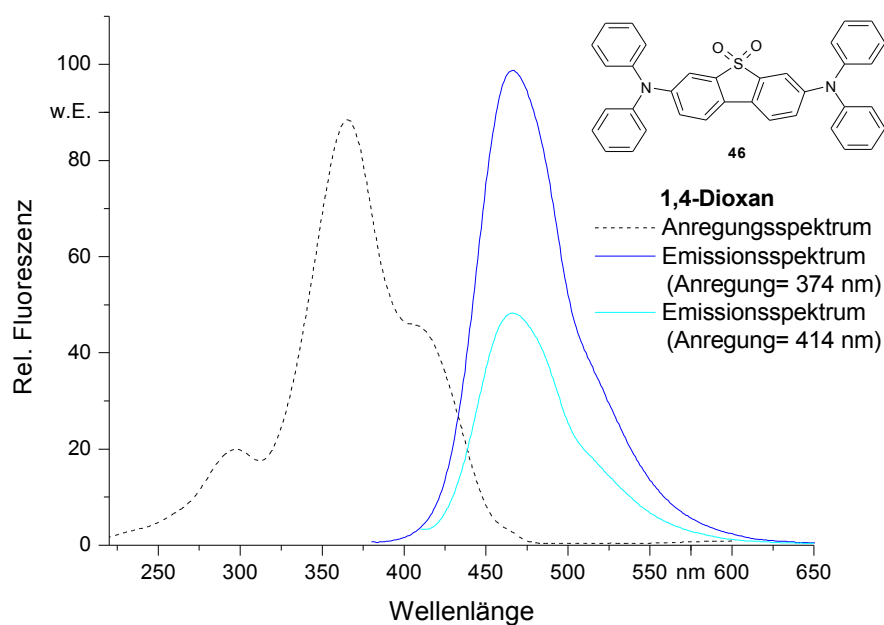
<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Absorptions- maximum</i>	<i>Anregungs- maximum</i>	<i>Emissions- maximum</i>	<i>STOKES-Shift*</i>
		$\lambda_{max} [nm]$	$\lambda_{ex} [nm]$	$\lambda_{em} [nm]$	$(\lambda_{em} - \lambda_{ex}) [nm]$
	<b>46</b> 1,4-Dioxan	374	366	467	57
		414	410	511	101
	Trichlormethan	378	366	483	72
		422	411	512	101
	Ethanol	nicht löslich	-/-	-/-	-/-
	Dimethylsulfoxid	372	362	483	72
		422	411	512	101

<i>Verbindung</i>		<i>Absorptions- maximum</i>	<i>Anregungs- maximum</i>	<i>Emissions- maximum</i>	<i>STOKES-Shift*</i>
<i>Lösungsmittel</i>		$\lambda_{max}$ [nm]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$(\lambda_{em}-\lambda_{ex})$ [nm]
<b>47</b> 	1,4-Dioxan	376	372	480	65
		418	415	512	97
	Trichlormethan	380	367	500	83
		430	417	514	97
	Ethanol	374	364	494	79
		426	415	527	112
	Dimethylsulfoxid	374	365	492	87
		430	415	523	108
<b>48</b> 	1,4-Dioxan	378	374	487	60
		428	427	514	87
	Trichlormethan	380	375	527	95
		438	432		
	Ethanol	376	370	544	114
		432	430		
	Dimethylsulfoxid	372	376	548	115
		436	433		
<b>49</b> 	1,4-Dioxan	382	374	488	65
		428	423	514	91
	Trichlormethan	386	376	494	70
		434	424	528	104
	Ethanol	380	373	544	116
		432	428		
	Dimethylsulfoxid	380	373	542	114
		434	428		
<b>50</b> 	1,4-Dioxan	378	368	491	61
		426	430	519	89
	Trichlormethan	380	370	530	97
		434	433		
	Ethanol	374	370	550	117
		436	433		
	Dimethylsulfoxid	372	370	545	112
		436	433		

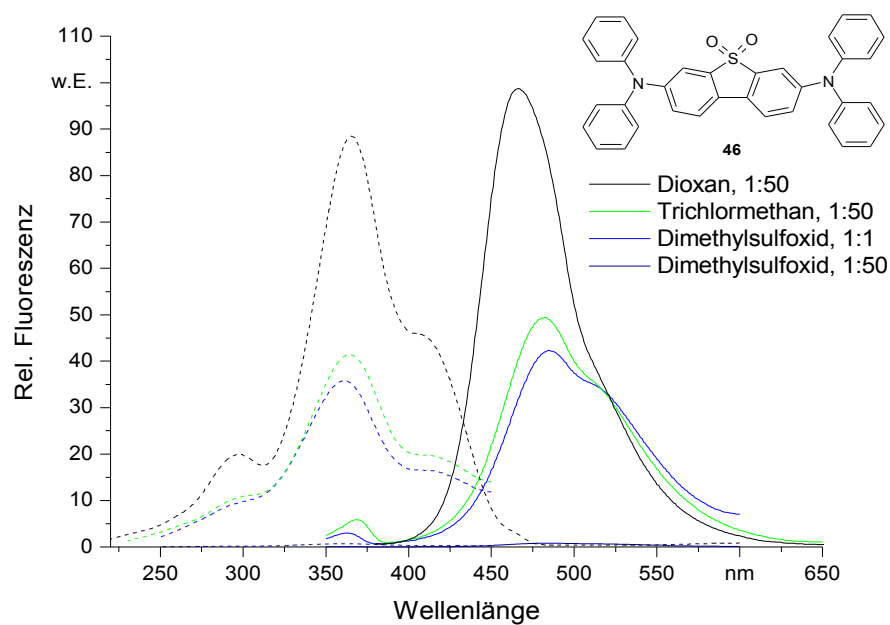


<i>Verbindung</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Absorptions- maximum</i>	<i>Anregungs- maximum</i>	<i>Emissions- maximum</i>	<i>STOKES-Shift*</i>
		$\lambda_{max}$ [nm]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$(\lambda_{em}-\lambda_{ex})$ [nm]
<b>57</b> 	1,4-Dioxan	376 422	368 416	483 519	73 103
	Trichlormethan	378 432	370 425	491 522	66 97
	Ethanol	nicht löslich	-/-	-/-	-/-
	Dimethylsulfoxid	374 430	362 419	480 520	61 101
<b>58</b> 	1,4-Dioxan	378 432	369 434	493 515	59 81
	Trichlormethan	380 438	371 435	537	98
	Ethanol	374 436	368 438	550	112
	Dimethylsulfoxid	372 438	368 438	548	110

Die Dibenzothiophendioxide zeigen zwei Emissionsmaxima. Die Anregungsspektren unterscheiden sich für diese Emissionen nicht. Dieses Verhalten wurde bereits für das Biman **5d** analysiert. Es ist für die Anwendung in der Mikroskopie aus den erwähnten Gründen von Vorteil. Auch die Emissionsspektren variieren für die beiden angegebenen Anregungswellenlängen (-maxima) nicht. Die Intensität der Emission folgt jedoch entsprechend dem Verhältnis der Intensitäten den Anregungsmaxima. Aus Abbildung 43 ist dieses Verhalten am Beispiel der Stammverbindung **46** (gemessen in 1,4-Dioxan) leicht zu entnehmen. Der vollständige Spektrensatz des **46** ist in Abbildung 44 dargestellt.

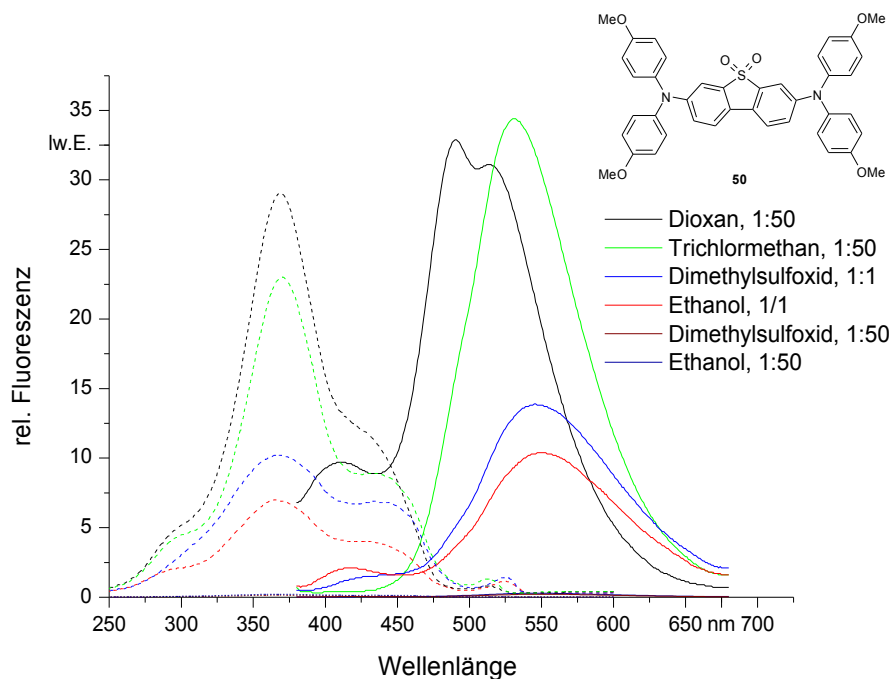


**Abbildung 43:** Anregungs- und Emissionsspektren von **46** in 1,4-Dioxan.



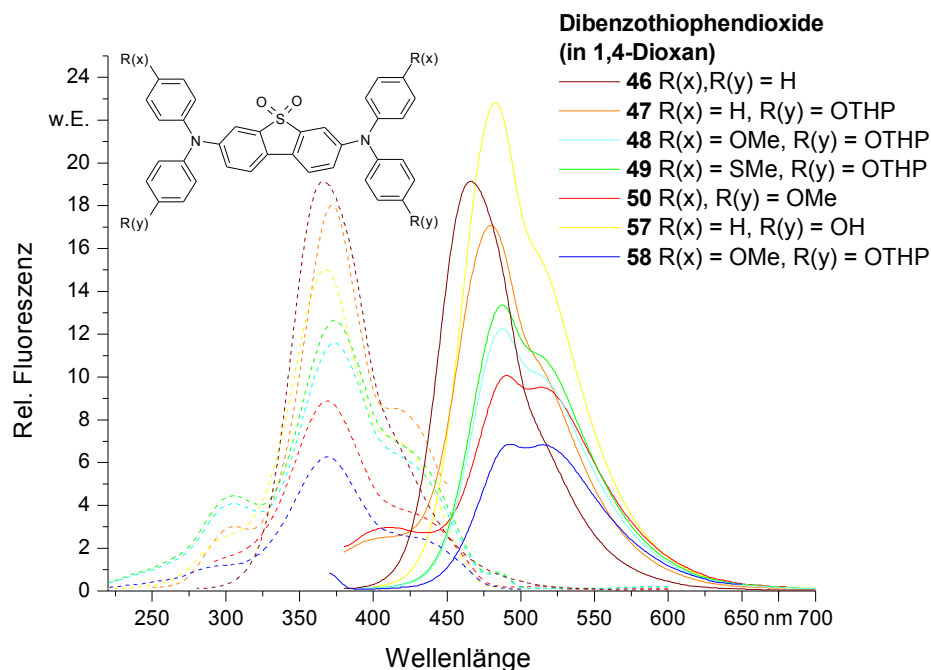
**Abbildung 44:** Fluoreszenzspektren von **46** in div. Lösungsmitteln unter den angegebenen Verdünnungen der UV/Vis-Stammlösung. Anregungsspektren gestrichelt, Emissionsspektren durchgezogen gezeichnet.

Vergleicht man die erhaltenen Daten mit denen vom **50** in Abbildung 45, so zeigt sich, dass die Substitution in der Peripherie offensichtlich einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindung hat. Insbesondere die Lösungsmittelabhängigkeit der Emission wird dadurch maßgeblich bestimmt.



**Abbildung 45:** Fluoreszenzspektren von **50** in div. Lösungsmitteln unter den angegebenen Verdünnungen der UV/Vis-Stammlösung. Anregungsspektren gestrichelt, Emissionsspektren durchgezogen gezeichnet.

Betrachtet man die Spektren in 1,4-Dioxan wird dies deutlich. In Abbildung 46 sind daher die Fluoreszenzspektren aller Dibenzothiophendioxide einander gegenübergestellt. Die Lage der Emissionsbanden variiert kaum. Dafür scheint die durch Veränderung des peripheren Substitutionsmusters erzielte Erhöhung der Polarität des Dibenzothiophendioxids zur Absenkung der Fluoreszenzintensität zu führen. Das bathochromere Emissionsmaximum ist dafür stärker ausgeprägt. Dies wird in der Reihe **47 – 49 – 48 – 50 – 58** deutlich.



**Abbildung 46:** Fluoreszenzspektren der Dibenzothiophendioxide in 1,4-Dioxan, normiert auf Stoffmenge. Anregungsspektren gestrichelt, Emissionsspektren durchgezogen gezeichnet.

#### 4.1.3. Zusammenfassung

Von den synthetisierten Chromophoren erwiesen sich zunächst die Bimane **5a** und **5d**, das Bis(styryl)benzol **63** sowie die Dibenzothiophendioxide anhand ihrer linearoptischen Eigenschaften als vielversprechend. Für die Bimane sprechen zunächst einmal die hervorragenden Fluoreszenzeigenschaften. Die Bimane sind sehr kompakte Chromophore. Sämtliche dem [A-D-A]-Konzept folgenden Chromophore erwiesen sich als ungeeignet, da sie nicht fluoreszieren und auch in den gängigen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich waren. Die Dibenzothiophendioxide zeigen das für die Anwendung notwendige linearoptische Verhalten. Änderungen im peripheren Substitutionsmuster bedingen eine Veränderung des Emissionsverhaltens, aber nicht des Absorptionsverhaltens. Zusätzliche Informationen über das umgebende Medium können so erhalten werden.

## 4.2. Nichtlinearoptische Eigenschaften

### 4.2.1. Zweiphotonenanregungsspektren (TPE-Spektren)

Am Institut für Experimentalphysik der Universität Bayreuth wurden von vier Verbindungen TPE-Spektren (TPE = Two-Photon Excitation) erhalten. Die Verbindungen waren das Bis(styryl)benzol **63** sowie die Dibenzothiophendioxide **46**, **47** und **50**. Am dortigen Institut wurden ebenfalls Fluoreszenzquantenausbeuten der Substanzen gegen Fluorescein bestimmt. Tabelle 9 gibt die Werte wieder. Der Fehler beträgt etwa 15 % und ist damit recht hoch. Allerdings läßt sich hier bereits erkennen, daß die TPA-Querschnitte der synthetisierten Dibenzothiophendioxide mit dem Bis-(styryl)benzol vergleichbar sind. Die Einführung zusätzlicher Donorfunktionen in der Peripherie bewirkt eine deutliche Erhöhung des TPA-Querschnitts. Bei vier zusätzlichen Methoxyfunktionen im Chromophor **50** im Vergleich zu **46** ergibt sich auch in etwa eine Vervierfachung von  $\sigma^{(2)}$ .

**Tabelle 9:** Fluoreszenzquantenausbeuten und TPA-Querschnitte bei 800 nm (Trichlormethan, Pulslänge 3ns)

<i>Verbindung</i>	<i>Fluoreszenzquantenausbeute</i>	<i>TPA-Querschnitt (800nm)</i>
	$\phi_F$	$\sigma^{(2)} [G-M]$
<b>63</b>	0.84	$28.6 \pm 4.3$
<b>46</b>	0.76	$16.1 \pm 2.4$
<b>47</b>	0.65	$28.2 \pm 4.2$
<b>50</b>	0.56	$54.9 \pm 8.2$

In den vorliegenden Spektren ist das TPF-Signal (TPF = Two-photon induced Fluorescence) mit der optischen Dichte gegen die Wellenlänge  $\lambda$  (für die TPE-Spektren:  $\lambda/2$ ) aufgetragen, um einen Vergleich zwischen Einphotonenabsorption (OPA= One-Photon Absorption) und TPA zu ermöglichen. Die Vorgehensweise bei der Messung der TPE-Kurve entspricht der Vorgehensweise bei der Messung von Einphotonenanregungsspektren. Messgröße ist die Intensität des Fluoreszenzsignal bei einer Festwellenlänge. Die Lücken in den Spektren beruhen auf fehlenden Messungen im entsprechenden Wellenlängenbereich. Aus diesem Grund sollen die Spektren auch nur für rein qualitative Aussagen herangezogen werden. Die exakte Beschreibung des apparativen Aufbau und des Meßprinzips findet sich bei SCHERER<sup>80</sup>.

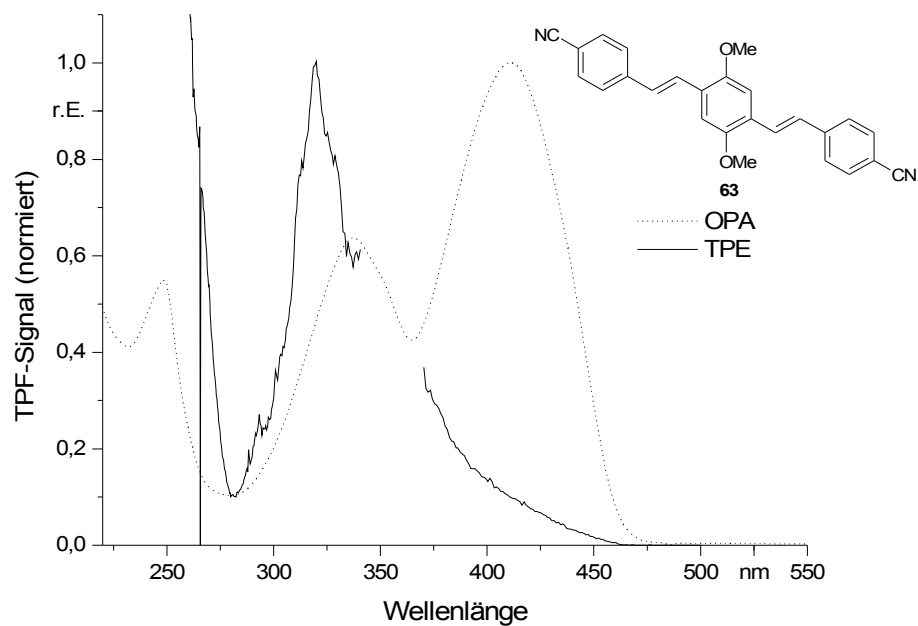


Abbildung 47: TPE- und OPA-Spektrum des Bis(styryl)benzols **63** in Trichlormethan

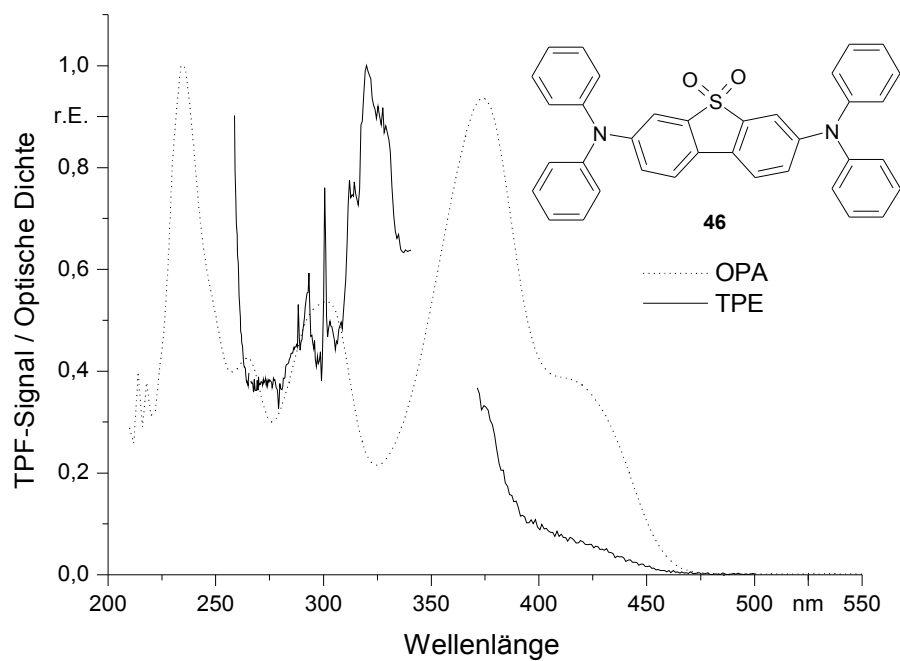


Abbildung 48: TPE- und OPA-Spektrum von **46** in Trichlormethan

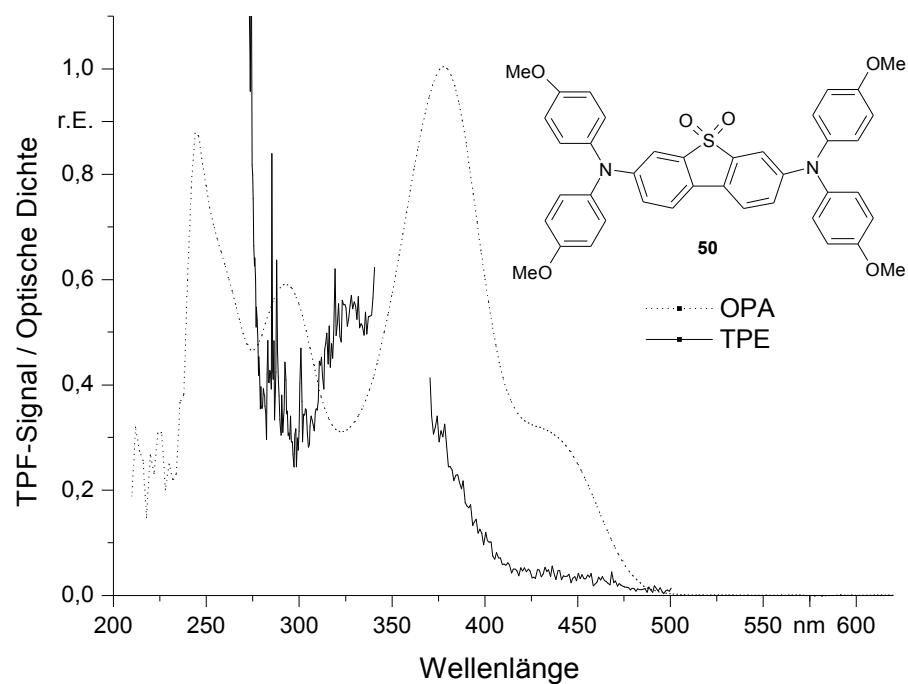


Abbildung 49: TPE- und OPA-Spektrum von **50** in Trichlormethan

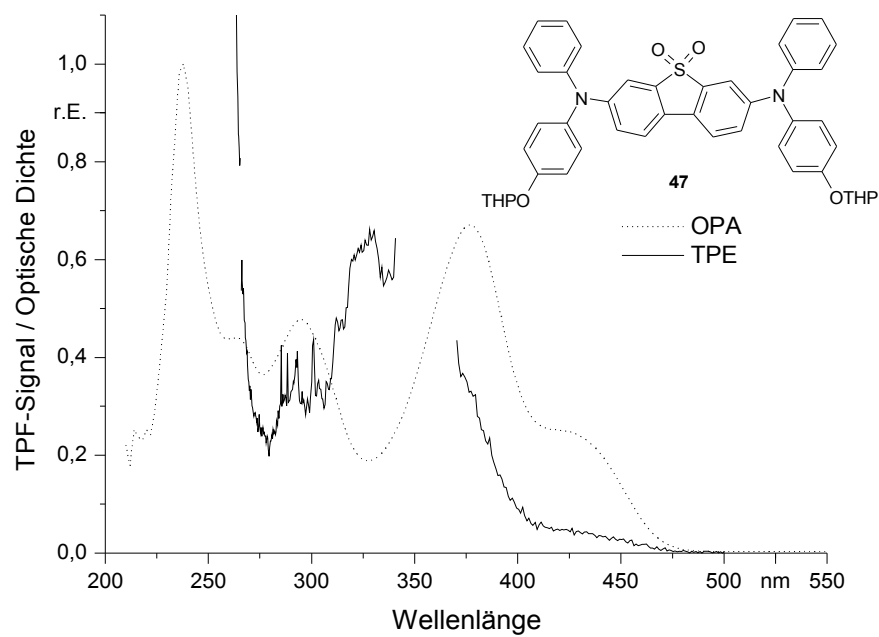
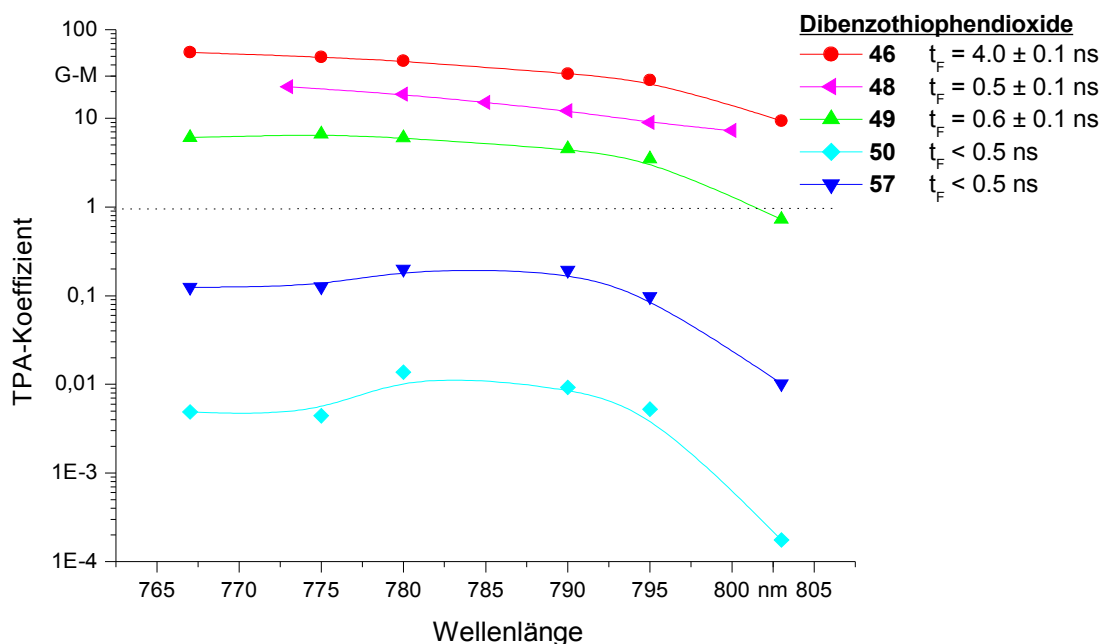


Abbildung 50: TPE- und OPA-Spektrum von **47** in Trichlormethan

Anhand der Spektren ist zu erkennen, dass zwischen dem Absorptionsmaximum der OPA und dem Anregungsmaximum der TPE ein Unterschied besteht. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die TPA häufig in andere Zustände erfolgt als die OPA. In der Tat entspricht das Maximum der TPE nur in den seltensten Fällen der OPA. Die Spektren sind mit Pulslängen von 3ns aufgenommen worden. Wie bereits diskutiert, kann davon ausgegangen werden, dass hierbei eine resonante TPA zugrunde liegt

#### 4.2.2. Abhängigkeit des TPA-Koeffizienten von der Anregungswellenlänge

Im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig wurde zur Beurteilung der Chromophore ein anderer Weg beschritten. Da der verwendete Laser nur im begrenzten Maß durchstimmbare ist, erschien es sinnvoll, sich auf den TPA-Koeffizienten als Maß für die Signalstärke festzulegen. Von den in Frage kommenden Farbstoffen wurden  $10^{-6}$ M Lösungen (Ethanol: Trichlormethan 200:1) hergestellt und die TPA-Koeffizienten bei Anregungswellenlängen zwischen 760 und 810 nm bestimmt. In Abbildung 51 sind die Ergebnisse für die Dibenzothiophendioxine wiedergegeben.



**Abbildung 51:** TPA-Koeffizienten einiger Dibenzothiophendioxide aufgetragen gegen die Anregungswellenlänge. Nur die Substanzen deren Kurven oberhalb der eingezeichneten Linie verlaufen zeigen eine ausreichende Aktivität.



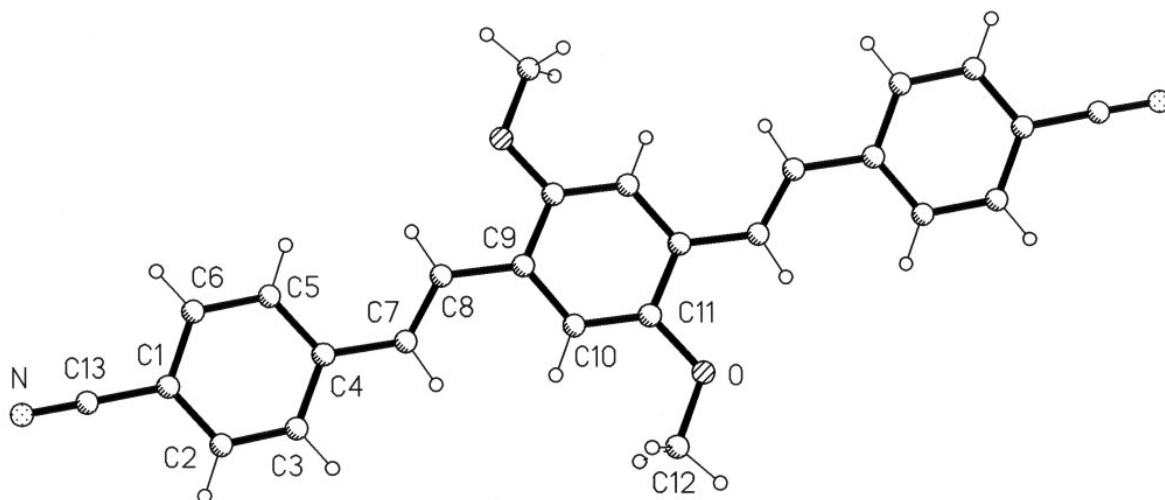
Das Bis(styryl)benzol **63** hat sich im Verlauf der Messung zersetzt, wie ein nachträglich aufgenommenes UV/Vis-Spektrum belegte. Dieses Verhalten ist nicht unerwartet, auf das Problem wurde bereits in Kapitel 4.1 hingewiesen. Die Substanz ist demnach für die Anwendung ungeeignet. Ein geeigneter Farbstoff sollte einen Kurvenverlauf oberhalb der gestrichelten Linie aufweisen, um das Fluoreszenzsignal in der TPLSM klar von der vorhandenen Hintergrundfluoreszenz der biologischen Probe abgrenzen zu können. Dies trifft in erster Linie auf die Stammverbindung **46** aber auch auf **48** zu. Diese Substanzen wurden daher in den Imaging-Experimenten verwendet. Die in Abbildung 51 angegebenen Fluoreszenzlebensdauern  $t_F$  sind für die FLIM-Experimente von Bedeutung. Auf das Verfahren zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern wird in Kapitel 4.3.3 eingegangen. **46** zeigt ein  $t_F$  von 5.2 ns, ein durchschnittlicher Wert. **48** und **49** besitzen hingegen eine Fluoreszenzlebensdauer von lediglich 0.5 ns bei ausreichend guter TPA-Aktivität. Auf die Bedeutung dieser Beobachtung wird in Kapitel 4.3.2 eingegangen. Die Bimane erwiesen sich als ungeeignet. Die Darstellung der Messungen für **5a** und **5d** ist im Anhang (Kapitel 7.4) aufgeführt.

### 4.3. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen

Die zum Vergleich herangezogenen Bindungslängen sind der Literatur entnommen<sup>81</sup>. Ausführliche Daten und Messprotokolle finden sich im Anhang. Die aufgenommen Kristallstrukturen sollen Rückschlüsse auf die Planarität und Festkörpersymmetrie liefern.

#### 4.3.1. 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (63)

Das 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)ethenyl]-benzol (**63**) kristallisiert aus Chloroform in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Diese Raumgruppe ist zentrosymmetrisch und der Feststoff daher bzgl. nichtlinear optischen Effekten erster Ordnung inaktiv. Eine vollständige Auflistung der Bindungslängen und -winkel findet sich in Kapitel 7.1.1. In Abbildung 52 ist die Struktur wiedergegeben.



**Abbildung 52:** Struktur von 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (**63**) im Kristall (173 K)

Die äußeren Benzolringe sind in Konjugationsrichtung gestaucht. Die Bindung C(5) – C(6) ist mit 137.5 pm kürzer als C(5) – C(4) mit 140.6 pm. Die Konjugationseffizienz scheint aber nicht sehr groß. Die Ethylenbrücken zeigen an der Bindung C(7) – C(8) mit 133.6 pm einen deutliche Doppelbindungscharakter, die Bindungen C(4) – C(7) und C(8) – C(9) weisen mit einer Länge von 146.01 bzw. 145.8 pm einen deutlichen Einfachbindungscharakter auf. Der Torsionswinkel C(5) – C(4) – C(7) – C(8) beträgt  $1.6^\circ$ , der Torsionswinkel C(7) – C(8) – C(9) – C(10)  $17.5^\circ$ . Damit ergibt sich der Interplanarwinkel zwischen dem jeweils äußeren zum

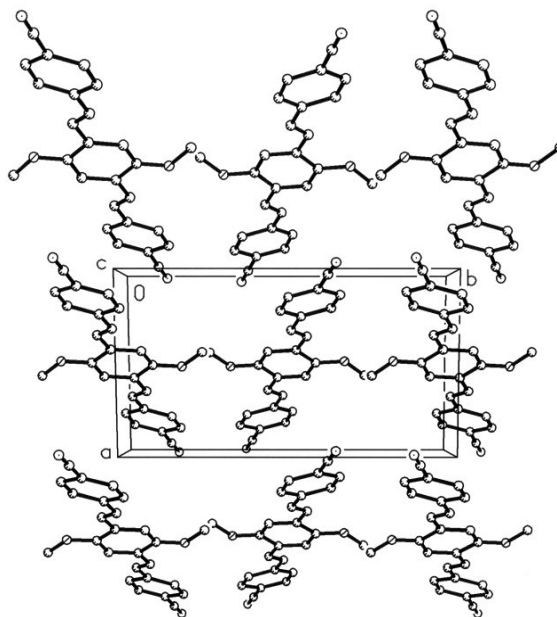


Abbildung 53: Elementarzelle von **63** bei 173 K

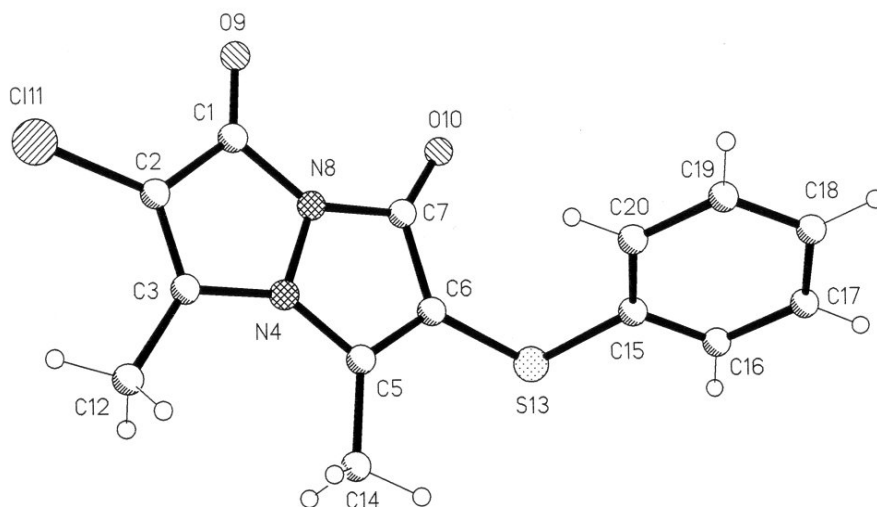
inneren Benzolring zu  $15.9^\circ$ . Das Molekül ist also keineswegs planar, wie es in Abbildung 52 zunächst den Anschein hat. Abbildung 53 zeigt das Packungsbild der Elementarzelle, in dem die Geometrie deutlich wird.

#### 4.3.2. 2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (**5j**)

Das Nebenprodukt **5j** kristallisiert aus Trichlormethan in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Eine vollständige Auflistung der Bindungslängen und -winkel findet sich in Kapitel 7.1.2. In Abbildung 54 ist die Struktur wiedergegeben. Die Struktur bestätigt die syn-Stellung der Ketofunktionen. **5j** ist damit das erste unsymmetrisch substituierte (syn)-Biman von dem eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt wurde.

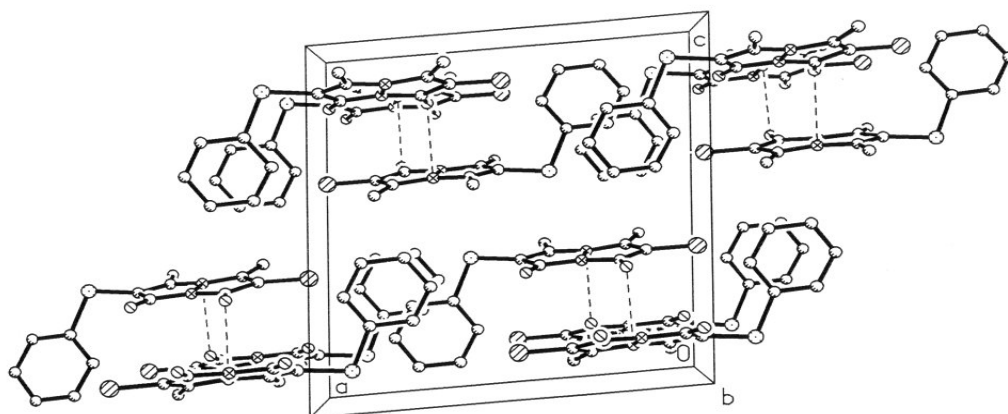
Die Substanz zeigt keine auffälligen Abweichungen in den bestimmten Bindungslängen im Vergleich zur Literatur. Die Bindungen C(2) – C(3) und C(6) – C(7) sind mit 135.9 pm exakt gleich lang. Der Wert entspricht dem einer  $sp^2 - sp^2$ -Doppelbindung. Auch die Längen der Bindungen C(3) – N(4) beziehungsweise C(5) – N(4) unterscheiden sich kaum. Auffällig ist die unterschiedliche Länge der Bindung C(1) – C(2) (144.9 pm) im Vergleich zu C(6) – C(7) (mit

146.2 pm), welche auf die unterschiedlichen Substituenteneffekte an C(2) / C(6) zurückzuführen ist.



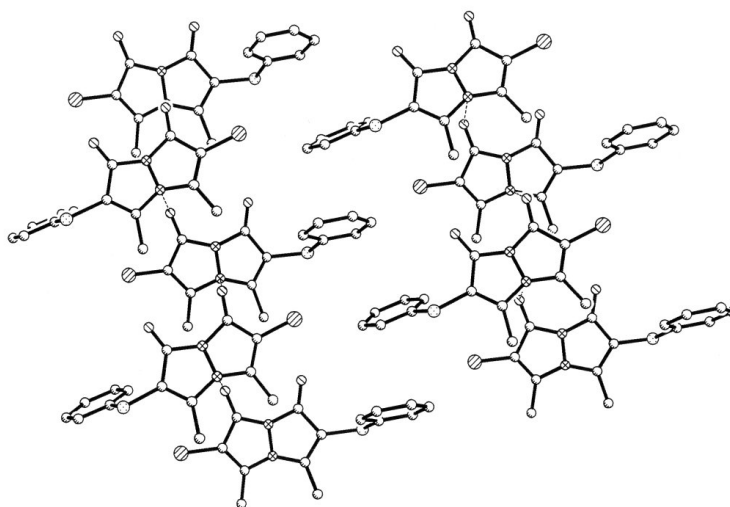
**Abbildung 54:** Struktur von **5j** im Kristall bei 173 K

Der zugrunde liegende Bicyclus (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion) ist planar, der Torsionswinkel C(1) – N(8) – N(4) – C(5) beträgt nahezu ideale 179.8°. Der mercaptoständige Phenylring ist aus der Ebene heraus gedreht. Hier beträgt der Torsionswinkel C(5) – C(6) – S(13) – C(15) 118.2°, wobei der Schwefel selbst nur wenig aus der Ringebene des Bicyclus herausgehoben ist (Torsionswinkel O(10) – C(7) – C(6) – S(13) = 7.0°). Dennoch ist dies deutlicher als beim Chlorsubstituenten (Torsionswinkel O(9) – C(1) – C(2) – Cl(11) = -1.7°) der Fall.



**Abbildung 55:** Elementarzelle von **5j**

Die Orientierung der Phenylmercaptofunktion wird in der Elementarzelle in Abbildung 55 besonders deutlich. Die Phenylringe sind innerhalb einer Schicht coplanar angeordnet. Eine schwache N-O-Wechselwirkung (245 pm) zwischen den Bicyclen bewirkt eine versetzt antiplanare Anordnung der darüber liegenden Schicht. Die Phenylringe der einen fassen dabei in die Zwischenräume zwischen den coplanaren Phenylringen der anderen Schicht. Aus dem zusätzlichen Packungsbild in Abbildung 56 wird die Anordnung noch deutlicher.



*Abbildung 56: Packungsbild von 5j*

Abschließend bleibt die Natur des Chromophors zu klären. Obwohl die Substituenten in 2- bzw. 7-Position nicht in Konjugation stehen, zeigt das UV/Vis-Spektrum nur ein Absorptionsmaximum und nicht etwa die beiden Maxima der symmetrischen Chromophore **5a** und **5d**, wie man es zunächst für eine unsymmetrische Verbindung erwarten könnte. Die Planarität des Bicyclus könnte demnach unter Beachtung der UV/Vis-spektroskopischen Daten als Hinweis auf einen Chromophor gewertet werden, der sich über das gesamte Molekül erstreckt. Alternativ dazu ließe sich die Beobachtung (vgl. Kapitel 4.1.1), dass sich das Spektrum von **5j** auch durch Mittelwertbildung aus den Spektren der symmetrisch substituierten Vertreter **5a** und **5d** mit erstaunlich geringem Fehler approximieren läßt, auch als Hinweis auf zwei getrennte chromogene Zentren werten, welche jedoch energetisch dicht beieinander liegen.

Aus veröffentlichten Kristallstrukturen bekannter (syn)-Bimane kann man sowohl planare als auch nicht planare Geometrien entnehmen. Es sind jedoch keine weiteren in 2,7-Position unsymmetrisch substituierte Bimane bekannt, so daß auf diesem Weg kein klärender Vergleich möglich ist. Es wurden daher dichtefunktionale Verfahren zur Berechnung der Molekül

geometrie genutzt, um so zusätzlich Informationen über die Torsionsbarriere um die Bindung N(4) – N(8) und die Lage der energetischen Zustände des Moleküls zu erlangen. Die am Institut für Organische Chemie der TU durchgeführten DFT- und MP2-Geometrieoptimierungen haben für die Gasphase jeweils die nichtplanare Geometrie, also mit pyramidalen Stickstoff, ergeben. Die Barriere ist mit ca. 1 kcal/mol so klein, dass schon minimale Kristallpackungseffekte das System in die Planarität zwingen können. Es spricht demnach einiges dafür, dass in der kondensierten Phase die planare Geometrie die energetisch günstigste Form darstellt. Offen bleibt, ob dies auf das Verhalten in Lösung übertragbar ist.

#### 4.4. Imaging-Experimente

Am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig wurde im Rahmen dieses Verbundprojekts ein TPLS-Mikroskop aufgebaut und Imaging-Experimente an Zwiebelhaut und Humanhaut durchgeführt<sup>82</sup>. Die dazu notwendigen Hautäquivalente wurden vom Institut für Pharmazeutische Technologie kultiviert und zur Verfügung gestellt. Zum Einsatz kamen dabei sowohl käufliche Farbstoffe, als auch im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Verbindungen. Unter den gegebenen Umständen erwies sich insbesondere *N,N,N',N'*-Tetraphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (**46**) als geeignet. Die hier vorliegenden Aufnahmen sind jeweils mit **46** als Farbstoff erhalten worden.

##### 4.4.1. Messaufbau

Einen ersten Überblick über den gesamten Messaufbau<sup>82</sup> bietet Abbildung 57. In Abbildung 58 ist das Mikroskop/ Kamerasystem herausgestellt.

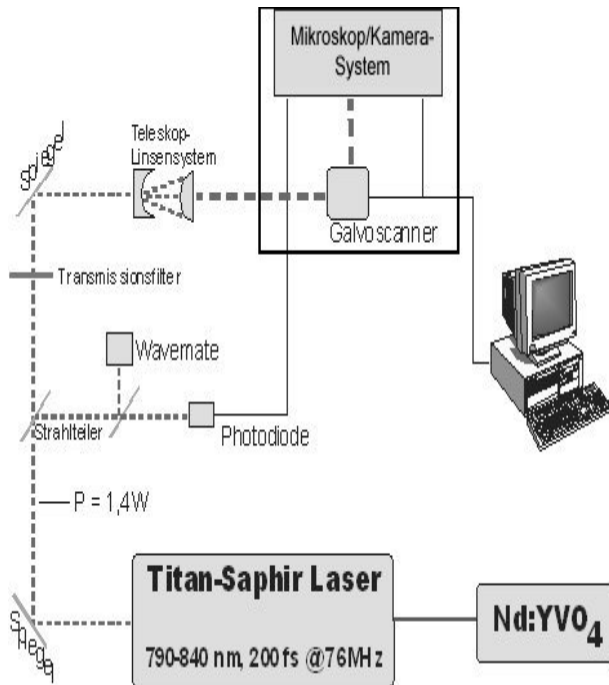


Abbildung 57: Messaufbau des TPLS- Mikroskopsystems des Inst.f. Phys. Chemie der TU Braunschweig

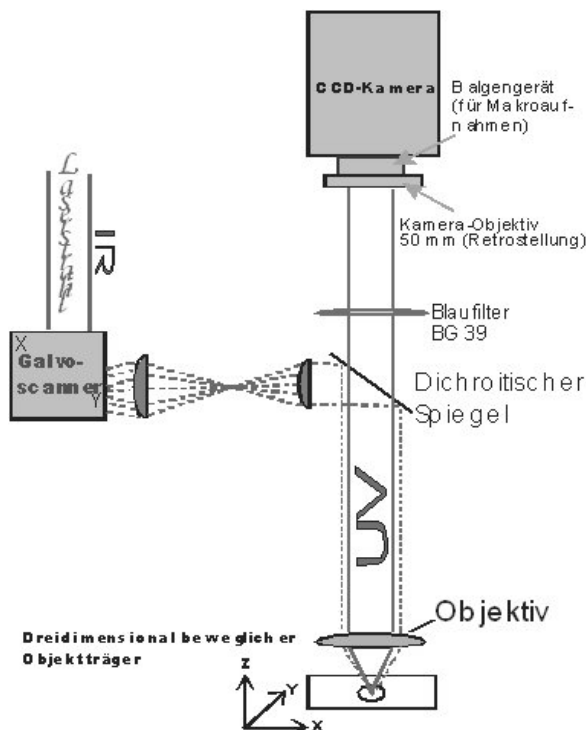


Abbildung 58: Aufbau des Mikroskop/Kamera-Systems

Als Lichtquelle dient ein Ti:Sa-Laser (Coherent Mira 900 B), der durch einen Nd:YVO<sub>4</sub> Laser (Coherent Verdi-10) gepumpt wird. Dieser Pumplaser ist ein Festkörperlaser in dem das mit Dioden gepumpte Neodym (eingekapselt in dem Nd:YVO<sub>4</sub>Kristall) angeregt wird und so einen Laserstrahl erzeugt, der durch Frequenzverdopplung in einen Laserstrahl der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  umgewandelt wird. Das nichtlineare Medium, das zur Frequenzverdopplung führt, ist hier ein LBO-Kristall. Die Strahlung ist in diesem Fall kontinuierlich und gaußförmig ( $TEM_{00}$ ) und hat eine Endleistung von ca. 10 W.

Der Ti:Sa-Laser ist ein sogenannter durchstimmbarer Festkörperlaser. Durch geeignete Dotierung kristalliner und glasförmiger Festkörper (hier: Titan-Saphir, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit atomaren oder molekularen Ionen kann das Absorptionsverhalten dieser Festkörper variiert werden. Wegen der starken Wechselwirkungen der dotierten Ionen mit dem Wirtsgitter sind die Energieniveaus der Ionen häufig stark verbreitert, und es entsteht beim optischen Pumpen ein kontinuierliches Fluoreszenzspektrum, das sich über einen ausgedehnten spektralen Bereich erstreckt, was den Ti:Sa-Laser durchstimmbar macht<sup>83</sup>. Der Ti:Sa-Kristall absorbiert den Pumpstrahl und emittiert einen Strahl mit der Wellenlänge von ca. 800 nm. Durch den KERR-Effekt (vgl. Kapitel 1.2.3) wird bei hohen Intensitäten des Laserstrahls der Brechungsindex  $n$  intensitätsabhängig. Dadurch entsteht im Kristall ein Gradient von der Mitte nach außen und es bildet sich eine KERR-Linse, die bei hohen Intensitäten den Laserstrahl fokussiert. Im Laser-Resonator schwingen normalerweise mehrere longitudinale Moden statistisch verteilt, die sich je nach Phasenlage zufällig addieren oder auslöschen. Somit weist die Leistung des Lasers starke Fluktuationen auf, die umso ausgeprägter sind, je größer die Modenzahl ist. Wird jedoch die Phasenbeziehung zwischen diesen Moden konstant gehalten, steigt die Pulsleistung, und es bildet sich eine konstante Wiederholrate zwischen den einzelnen Pulsen aus. Es wird von Modenkopplung gesprochen. Im Falle des Ti:Sa-Lasers ist diese Modenkopplung passiv, da der Puls selbst einen optischen Shutter öffnet.

Der Laserstrahl, der von diesem Ti:Sa-Laser erzeugt wird, hat im Pulsbetrieb eine mittlere Energie von  $P = 1.84 \cdot 10^{-8} \text{ J}$  (Energie eines einzelnen Pulses) bei einem Wellenlängenbereich von 790 – 840 nm. Die Halbwertsbreite des generierten Pulses beträgt  $\tau = 200 \text{ fs}$  mit einer Wiederholfrequenz von 76 MHz. Das gepulste Laserlicht hat zunächst eine mittlere Leistung von 1.4 W.



Dieses Licht wird über diverse Spiegel und Strahlteiler gelenkt. Dabei besteht die Möglichkeit die Wellenlänge mit einem per Strahlteiler angekoppelten Wavemate zu bestimmen. Mit Hilfe der in den Strahlengang einbezogenen Photodiode kann optional das Mikroskop-Kamera-System getriggert werden. Ein variabler Transmissionsfilter (0.1 bis 50 % Transmission sind einstellbar) reduziert die Leistung des Laserstrahls, um das Linsensystem des Mikroskops und die biologische Probe vor Zerstörung zu schützen. Vor dem Eintritt in den Galvoscaner, der zur Rasterung der Probe dient, wird der Laserstrahl mit einem Teleskopsystem, bestehend aus einer Plankonvex- und Plankonkavlinse, auf ca. 9 mm aufgeweitet, um den effektiven Fokusradius zu reduzieren.

Das in Abbildung 57 vorgestellte Mikroskopsystem kommt in der genutzten Apparatur zum Einsatz. Die Rasterablenkeinheit ist außerhalb des Mikroskopsystems und das gerasterte Laserlicht wird nach der Parallelisierung mit zwei Linsen durch einen dichromatischen Teilerspiegel (auch dichroitischer Spiegel genannt) in das Mikroskopsystem eingekoppelt. Der Spiegel ist im Infraroten hoch reflektierend und im Sichtbaren zwischen 450 und 750 nm transparent. Das Laserlicht wird auf die Probe, die sich ihrerseits auf einem beweglichen Probenhalter befindet, fokussiert. Als Objektträgertisch dient ein programmgesteuerter Präzisionsversteller, der die Probe um einen gewünschten Betrag hoch- oder herunterfährt. Die Software erlaubt Bewegungen in ganzzahligen Schritten, in sogenannten Counts, wobei ein Count eine Bewegung des Objektträgers um 8.43 nm nach oben oder unten bewirkt.

Das entstehende Fluoreszenzlicht wird durch dasselbe Objektiv aufgefangen durch das es auf die Probe gelangte und durch den dichroitischen Spiegel und einen das restliche IR-Licht absorbierenden Blaufilter in die CCD-Kamera geführt. Die CCD-Kamera ist mit einem Balgengerät und einem 50 mm Objektiv, welches aufgrund des Balgengeräts in Retrostellung (das Objektiv sitzt „falsch herum“) angebracht ist, bestückt. Somit erzielt man eine weitere Vergrößerung des Bildes hinter dem Mikroskopobjektiv zur optimalen Ausleuchtung des CCD-Chips. Der Chip empfängt durch die Multi-Channel-Plate (MCP) des Bildverstärkers vervielfachte Elektronen. Das MCP kann, je nach gewünschter Signalverstärkung, zwischen 260 und 800 V betrieben werden und hat ein einstellbares Gate von 200 bis 1000 ps, somit eignet es sich auch zur direkten Messung der Fluoreszenzlebensdauer, die in der Größenordnung von einigen Pico- bis Nanosekunden zu erwarten ist.

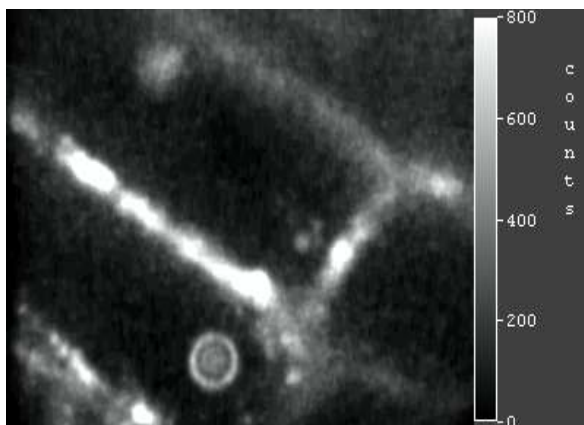
#### 4.4.2. TPLSM-Aufnahmen

Es wurden hochverdünnte ethanolische Lösungen (ca.  $1\mu\text{M}$ ) der Chromophore zur Färbung der Zellen genutzt, in denen die zu färbende Probe für mindestens 1h eingelegt wurde. Aus Kapitel 4.1 geht hervor, dass Ethanol als Lösungsmittel für *N,N,N',N'*-Tetraphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (**46**) nicht ideal ist. Andere Lösungsmittel kamen jedoch aufgrund ihrer Wirkung auf die biologischen Proben nicht in Frage. So lösten sich in 1,4-Dioxan in kürzester Zeit die Zellkompartimente auf.

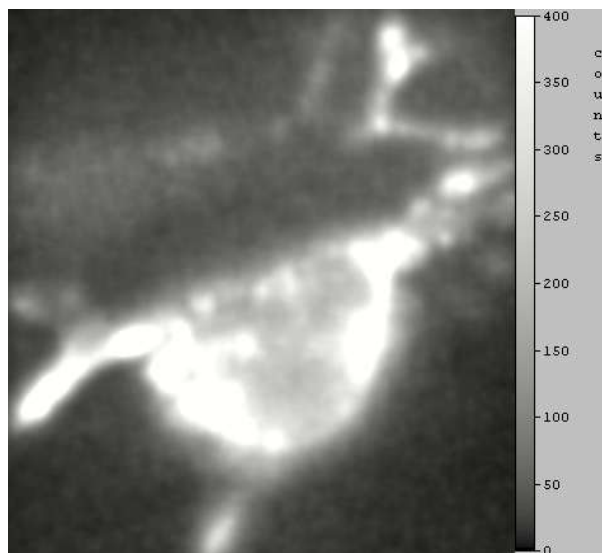
Sämtliche Darstellungen sind Fehlfarbengrafiken. Je heller die Darstellung, desto höher die Fluoreszenz.

##### Zwiebelhaut

Abbildung 59 liefert die zwanzigfache Vergrößerung einer mit Farbstoff **46** angefärbten Zwiebelhaut. Der Farbstoff reichert sich bevorzugt in den Zellzwischenräumen und im Nukleus an.



**Abbildung 59:** TPLSM-Aufnahme von Zwiebelhaut  
20x Vergrößerung. Gut zu erkennen sind die Nuclei  
und die Zellzwischenräume



**Abbildung 60:** Nukleus an der Zellwand, beginnender  
Zelltod

In Abbildung 60 ist ein Zellkern zu erkennen, der an die Zellwand gewandert ist. Ein Zeichen für das beginnende Absterben der Zelle. Die Unschärfe der Aufnahmen kann durch aufwändige Rechnungen behoben werden. Da es sich hier nur um orientierende Untersuchungen handelte, wurde darauf verzichtet.

### Humanhaut

Die menschliche Haut besteht aus mehreren Schichten. der Epidermis (Oberhaut), der Dermis (Lederhaut) und der Subcutis (Unterhaut). Die Epidermis wird hauptsächlich von den Epithelzellen, d.h. den Keratinocyten gebildet. Außerdem befinden sich hier die für die Pigmentierung verantwortlichen Melanocyten und Zellen des Immunsystems, die Langerhans-Zellen und Nervenfasern. An ihrer dünnsten Stelle hat die Epidermis eine Dicke von 0.04 mm, an ihrer dicksten bis zu 2 mm. Sie ist in mehrere Subschichten gegliedert.

Die oberste (Deck-)Schicht der Epidermis ist das *stratum corneum* (Hornschicht), welches aus toten verhornten Zellen besteht. Daran schließt sich das *stratum granulosum* (Körnerschicht) an. In ihm enthaltene Keratinocyten enthalten Keratohyalinkörner. Bestandteile dieser Körner ermöglichen die Penetration von lipophilen Substanzen in die Haut. Die nächst tieferliegende Schicht stellt das *stratum spinosum* (Stachelzellschicht) dar, in der die Keratinocyten durch Tonofibrillen netzartig miteinander verbunden sind. Das *stratum basale* (Regenerationsschicht) ist die unterste Hautschicht. Hier werden neue Keratinocyten gebildet, die etwa 30 Tage brauchen, um bis zur Oberfläche, also zur Hornschicht zu gelangen. In Abbildung 61 ist ein Querschnitt durch die Epidermis schematisch dargestellt.

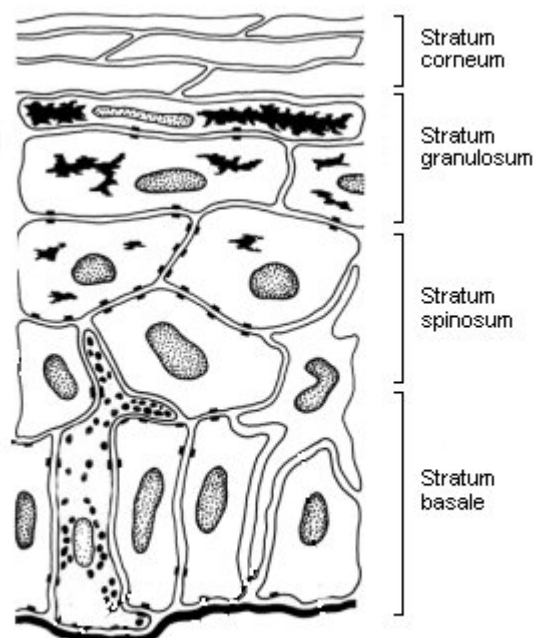
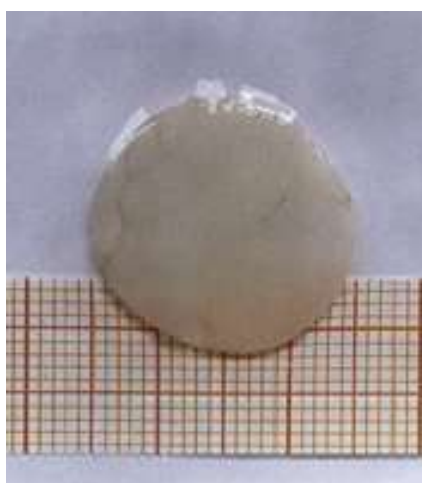


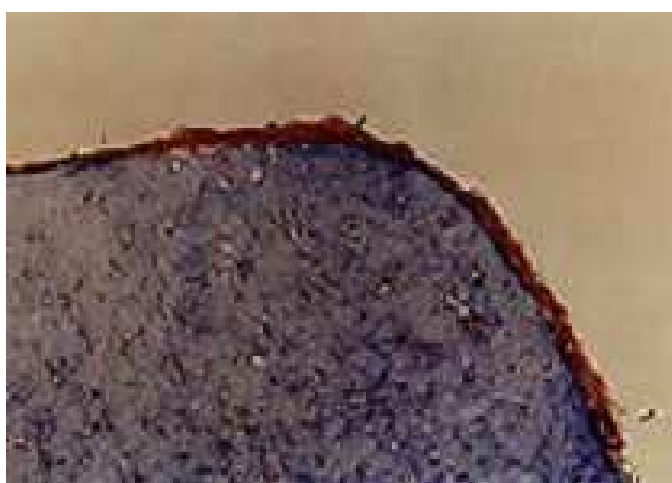
Abbildung 61: Die menschliche Epidermis - schematisch

Unter der Epidermis schließt sich die Dermis an. Sie läßt sich in zwei Subschichten unterteilen, der *stratum papillare* (*Papillarschicht*), die der Epidermis anliegt und der *stratum reticulare* (*Geflechtsschicht*), die unmittelbar an die Unterhaut angrenzt. Die Dermis besteht aus einem dichten Netz elastischer und kollagener Fasern, die der Haut Stabilität und Flexibilität verleihen. Hier verlaufen Blut und Lymphgefäße, die u.a. die hier befindlichen Hautdrüsen und Haarwurzeln versorgen. Die Unterhaut (*subcutis*) besteht aus Binde- und Fettgewebe. Sie dient als Fettspeicher und Wärmeisolator.

Im Rahmen von Arbeiten zur Ermittlung von Diffusionsparametern in der Epidermis wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig auch TPLSM-Aufnahmen von mit Chromophor **46** angefärbter Haut erhalten. Die notwendigen 3DHautkonstrukte wurden am Institut für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig gezüchtet. Abbildung 62 zeigt ein solches Hautkonstrukt. Die Pharmazie ist an solchen in vitro gezüchteten transplantationsfähigen Hautäquivalenten für den therapeutischen Einsatz (Wundbehandlungen) interessiert.



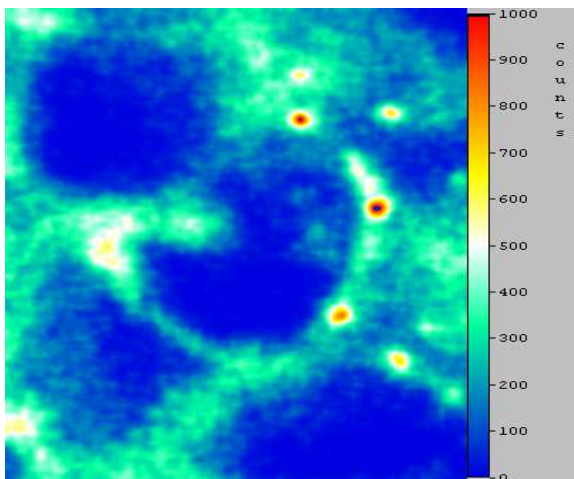
**Abbildung 62:** 3D-Hautäquivalent – angefertigt vom Institut für Pharmazeutische Technologie



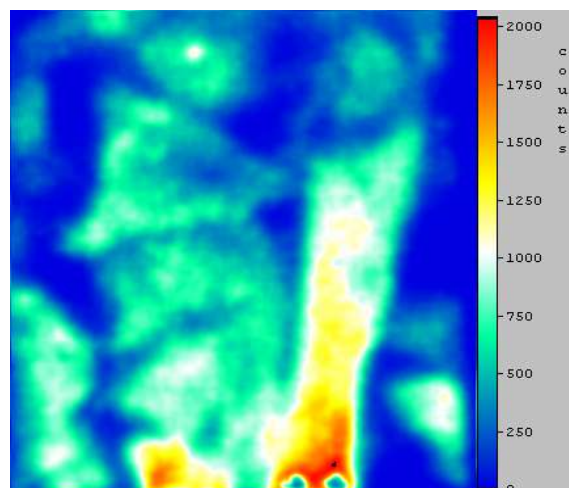
**Abbildung 63:** Histologischer Querschnitt durch das Hautäquivalent; blau eingefärbt die Dermis, braun die Keratocytenschicht

Die Struktur der Hautäquivalente (Abbildung 62) ähnelt der menschlichen Haut. Sie sind aus künstlicher Epidermis (Keratinocytenschicht) und künstlicher Dermis (Stützgewebe aus Kollagenfasern und Fibroblasten) aufgebaut, wie in Abbildung 63 zu sehen. Abbildung 64 zeigt eine TPLSM-Aufnahme des *stratum corneum*. Die abgebildeten Korneocyten sind etwa 30 µm groß. Der Farbstoff reichert sich besonders stark in den lipophilen Zellwänden an, wodurch die

Struktur dieser Subschicht im Bild gut herausgearbeitet wird. Die Penetration des Farbstoffs in das Konstrukt erfolgt also überwiegend interzellulär zwischen den Zellclustern. Abbildung 65 zeigt im rechten Bildteil eine Kollagenfaser aus der Dermis. Die Struktur zeigt ein sehr starkes Fluoreszenzsignal, da sie vom **46** bevorzugt angefärbt wird.



**Abbildung 64:** Aufschnitt der Epidermis (stratum corneum): Corneocyten



**Abbildung 65:** Aufschnitt der Dermis: Kollagenfaser (rechts) und eine Reihe Fibroblasten (links)

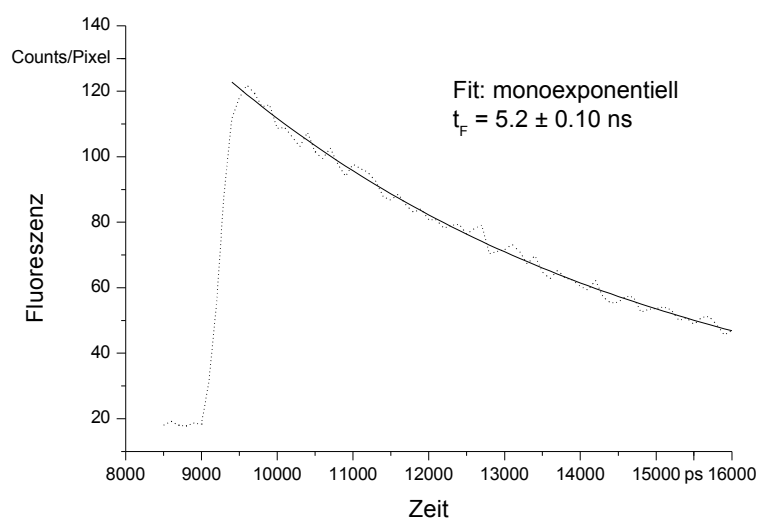
Weitere Aufnahmen von Fibroblasten der Dermis finden sich im Anhang (Kapitel 7.3). In den 3D-Hautkonstrukten konnten bis in 100  $\mu\text{m}$  Tiefe Strukturen aufgelöst werden.

#### 4.4.3. FLIM-Aufnahmen

Das Gate des verwendeten Bildverstärkers (vgl. Kapitel 4.3.1) und damit die zeitliche Auflösung des CCD – Kamerasystems beträgt 200 ps. Wenn die Position des Gates im Bezug auf den Laserpuls variiert und das Fluoreszenzsignal der Probe aufgenommen wird, registriert man die Fluoreszenzabklingkurve. Diese kann eine mono-, bi- oder mehr-exponentielle Funktion sein, abhängig von der Anzahl der fluoreszierenden Zustände. Wie bereits erwähnt, wurden die Experimente mit **46** durchgeführt. Es wurde zunächst die Fluoreszenzlebensdauer  $t_F$  in Lösung bestimmt. Der Wert  $t_F$  ergibt sich aus dem monoexponentiellen Fit der Abklingkurve aus Abbildung 66. Die Fluoreszenzlebensdauern der Chromophore sind bereits in Abbildung 51 aufgeführt.

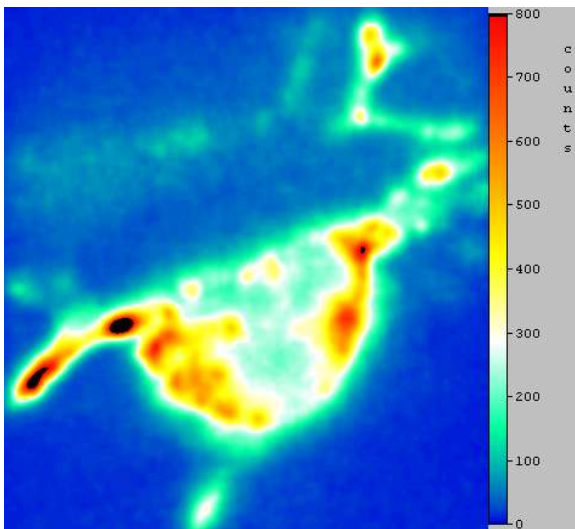
In den FLIM-Experimenten werden mindestens acht Bilder in 500 ps Abstand aufgenommen. Das erste Bild wird gleich nach dem Laserpuls (7300 ps) registriert. Die Bilder stellen

Intensitätsmatrizen dar, somit sind in jedem Voxel (mn) acht Punkte (t, I) der Fluoreszenzabklingkurve bekannt. Wenn die Intensitäten logarithmiert werden, kann aus der Neigung der linearen Regression direkt die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden. Die so erhaltene Fluoreszenzlebensdauer ist als eine Matrix aufzufassen, welche visualisiert werden kann. Die Fluoreszenzabklingkurven im FLIM werden immer mit monoexponentiellen Funktionen angenähert. Die experimentellen Ergebnisse des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig bestätigen dieses Vorgehen.

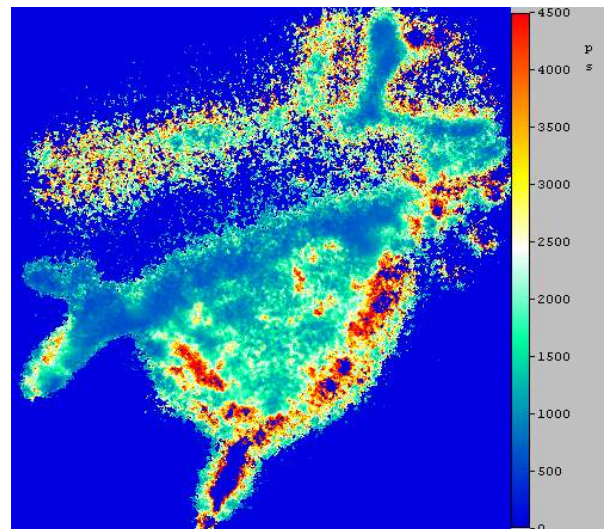


*Abbildung 66: Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von 46 in Ethanol*

Durch den Vergleich zwischen den Fluoreszenzlebensdauern der verwendeten Farbstoffe in Lösung und in der biologischen Matrix erhält man Informationen über die lokale molekulare Umgebung des Farbstoffs<sup>84</sup>. Das FLIM bietet die Möglichkeit diese Unterschiede örtlich aufgelöst zu beobachten<sup>85</sup>, um so Rückschlüsse auf die physikochemischen Eigenschaften der biologischen Strukturen zu ziehen. Abbildung 67 zeigt die Fehlfarbandarstellung von Abbildung 60 und Abbildung 68 zeigt das mit der FLIM-Technik erhaltene Bild.



**Abbildung 67:** Zwiebelzelle, Nukleus an der Zellwand. TPLSM-Bild, Farbstoff **46**



**Abbildung 68:** Zwiebelzelle, Nukleus an der Zellwand FLIM-Messung, Farbstoff **46**

Man erkennt deutlich die besser aufgelösten Strukturen. Insbesondere in den Zellzwischenräumen und an den Wänden der Kompartimente sind höhere Fluoreszenzlebensdauern zu verzeichnen. Dies könnte auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Kompartiment zurückzuführen sein.

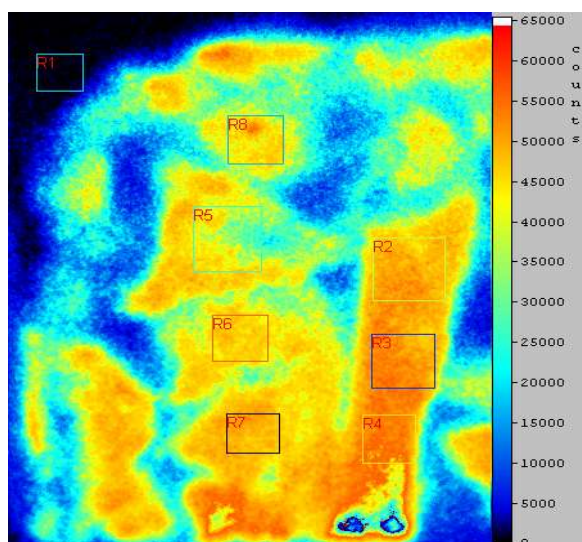
Die Fluoreszenzlebensdauer von **46** wurde in einer weiteren Aufnahme einer Zwiebelzelle bestimmt. Sie beträgt  $3.2 \pm 0.10$  ns in Kern und in der Zellmembran. Abklingkurve und FLIM sind dem Anhang zu entnehmen. Obwohl dieser Wert deutlich kleiner als die Fluoreszenzlebensdauer von DBT 8 in Ethanol (5.2 ns) ist, kann man nicht direkt daraus schließen, dass DBT 8 an Membran- und Kernproteinen ankoppelt, da die Unterschiede noch nicht deutlich genug sind.

Entsprechende Experimente wurden auch an den 3D-Hautkonstrukten durchgeführt. Auch von den Strukturen aus Abbildung 64 ist ein FILM aufgenommen worden (Abbildung 69). Die Fluoreszenzlebensdauer von DBT 8 in der Kollagenfaser beträgt  $2.40 \pm 0.10$  ns und in den Fibroblasten zwischen 2.3 und 2.7 ns.

Im Vergleich zur Lösung ergeben sich hier demnach größere Unterschiede. Man kann also von einer Wechselwirkung zwischen Biomolekülen und Farbstoff ausgehen. Unterschiede zwischen den Fibroblasten und der Kollagenfaser bestehen nicht.



Verwendet man zwei Farbstoffe, die sich von ihrem Verhalten und Ihrer Fluoreszenzlebensdauer ausreichend unterscheiden, so kann die Auflösung der FLIM-Technik weiter verbessert werden. Der Informationsgehalt der Aufnahme wird größer. Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid **48** hat sich als ein gut fluoreszierender Farbstoff mit recht kurzer Fluoreszenzlebensdauer erwiesen. Er kann gut mit Rhodamin B gemeinsam verwendet werden. Die Optimierung dieses Verfahrens ist Gegenstand aktueller Arbeiten des Instituts für Physikalische und Theo-



*Abbildung 69: FLIM Kollagenfaser. Die eingezeichneten Quadrate sind die Meßfelder, in denen  $t_f$  bestimmt wurde*

retische Chemie der TU Braunschweig. Abbildung 70 zeigt ein Histogramm. Es weist nach, dass das Fluoreszenzsignal von *N,N'*-Bis-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*N,N'*-di(4-methoxyphenyl)-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (**48**) und Rhodamin B voneinander zeitaufgelöst detektiert werden kann.



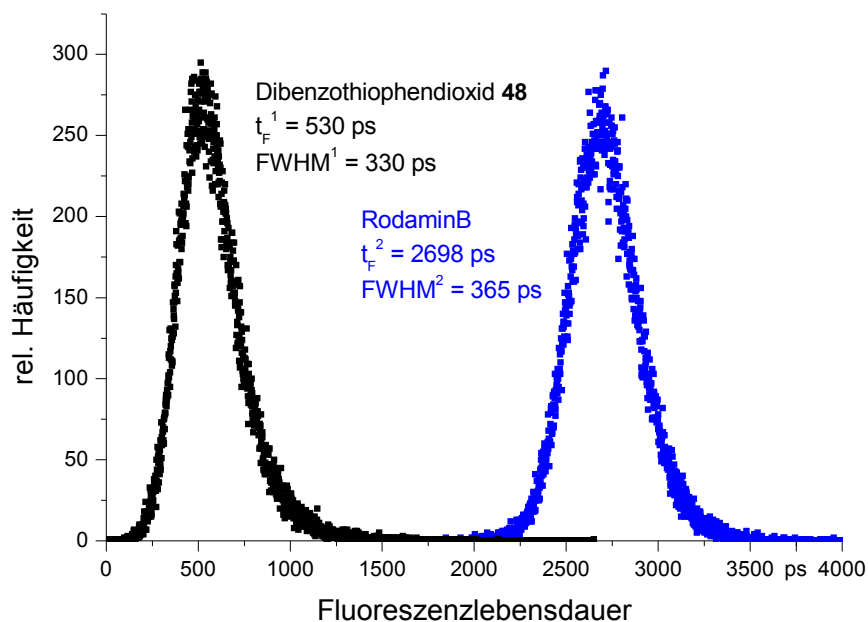


Abbildung 70: Histogramm

Ein entgegengesetztes Beispiel bietet das Biman **5a** (vgl. Abbildung 71). Es weist eine sehr große Fluoreszenzlebensdauer auf ( $>100$  ns !). Diese verursacht bei einem auf einer Scan-technik beruhenden Verfahren große Probleme, da die Fluoreszenz von der ersten Anregung nicht abgeklungen ist, wenn das nächste Bild aufgenommen wird. Bimane scheinen daher generell für die Konfokalmikroskopie ungeeignet.

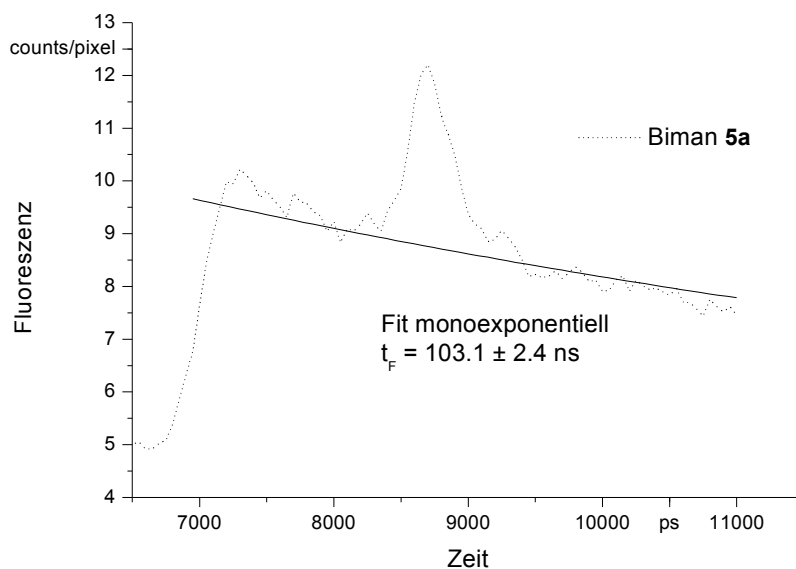
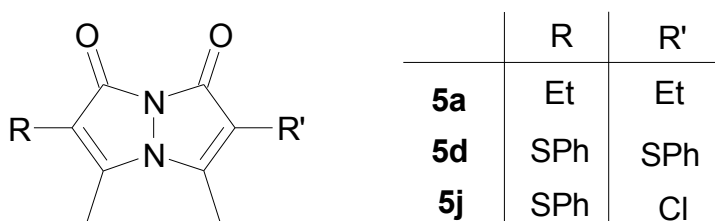


Abbildung 71: Fluoreszenzlebensdauer von Biman **5a**

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden vier Substanzklassen auf ihre Eignung für die TPLSM untersucht. Ihre Eigenschaften wurden dabei mit einem Vertreter der Bis(styryl)benzole verglichen, einer Substanzklasse, für die in der Literatur hohe TPA-Aktivität nachgewiesen wurde. Aus der Literatur sind erste Struktur/Eigenschafts-Untersuchungen bekannt, die in Kapitel 1.2.6 ausführlich besprochen wurden. Die so erhaltenen Designkonzepte wurden bei der Auswahl der Verbindungsklassen berücksichtigt. So ist ein zentrosymmetrisches System inhärent für die Optimierung nichtlinear optischer Eigenschaften zweiter Ordnung. Daher zeigen alle Substanzklassen zumindest C<sub>2</sub>-Symmetrie.

Zu Beginn der Arbeiten erfolgten Untersuchungen an der Substanzklasse der Bimane, für deren Vertreter sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (> 90 %) bekannt sind. Die Bimane sind sehr kompakte symmetrische Fluorophore und wurden noch nicht auf ihre nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht. Es wurden drei bislang unbekannte hochfluoreszente (syn)-Bimane hergestellt (Abbildung 72). Die Synthese aminfunktionalisierter Derivate war nicht erfolgreich.



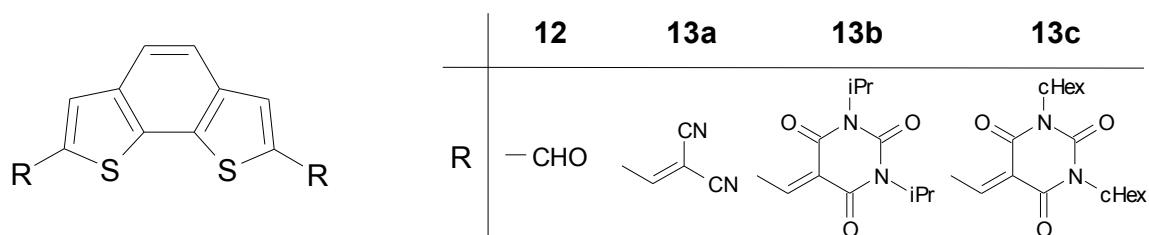
**Abbildung 72:** Untersuchte literaturunbekannte Bimane **5a**, **d**, **j**.

Ihre linear optischen Eigenschaften erwiesen sich zunächst als vielversprechend, ihre nichtlinear optische Aktivität war jedoch nicht ausreichend. Offensichtlich ist ein ausgedehntes  $\pi$ -System eine Grundvoraussetzung. Die Ergebnisse mit den Bimane zeigen deutlich, dass starke Fluoreszenz allein nicht ausreichend für die Nutzung in dieser nichtlinearen Fluoreszenzspektroskopietechnik ist. Die Bimane zeigen sehr hohe Fluoreszenzlebensdauern über 100 ns, wie sie insbesondere bei **5a** nachgewiesen wurden. Auch dies macht eine Nutzung für die TPLSM unmöglich.

Von **5j** konnte im Rahmen der Untersuchungen eine Kristallstruktur erhalten werden. Es ist dies die erste bekannte Kristallstruktur eines unsymmetrisch substituierten Bimans. Obwohl

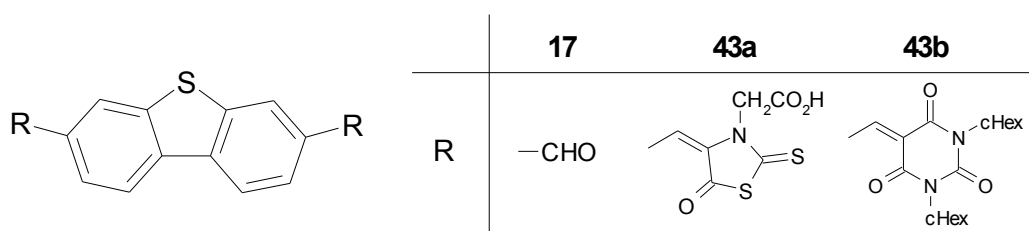
kein Aromat vorliegt, ist der Bicyclus planar. In Verbindung mit den linear optischen Spektren der Bimane **5a**, **5d** und **5j** sollte mit Hilfe von dichtefunktionalen Geometrieoptimierungen nachgewiesen werden, ob der Chromophor wider Erwarten über das gesamte System ausgedehnt ist. Die erzielten Ergebnisse lassen die Möglichkeit offen, dass es sich um zwei chromogene Zentren handelt. Die Geometrieoptimierung wies für die zentralen Stickstoffe in der Gasphase eine pyramidale Struktur aus. Es wurde eine sehr niedrige Torsionsbarriere ermittelt. Vermutlich bewirkt ein Kristallpackungseffekt die beobachtete Planarität.

In Anlehnung an in der Literatur verfolgte Konzepte wurden die Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophensysteme untersucht. Dazu wurde der bislang nicht bekannte Bisaldehyd **12** mit einigen doppelt aktivierten Methylenkomponenten umgesetzt, um entsprechende Chromophore **13** zu erhalten (Abbildung 73). Neben ihrer extrem schlechten Löslichkeit, zeigten die hergestellten Verbindungen **13a-c** keine Fluoreszenz bei Einphotonenanregung. Darüber hinaus absorbierten die Verbindungen zu bathochrom.



**Abbildung 73:** Synthetisierte Benzo[2,1-b:3,4-b']-dithiophene **12**, **13a-c**.

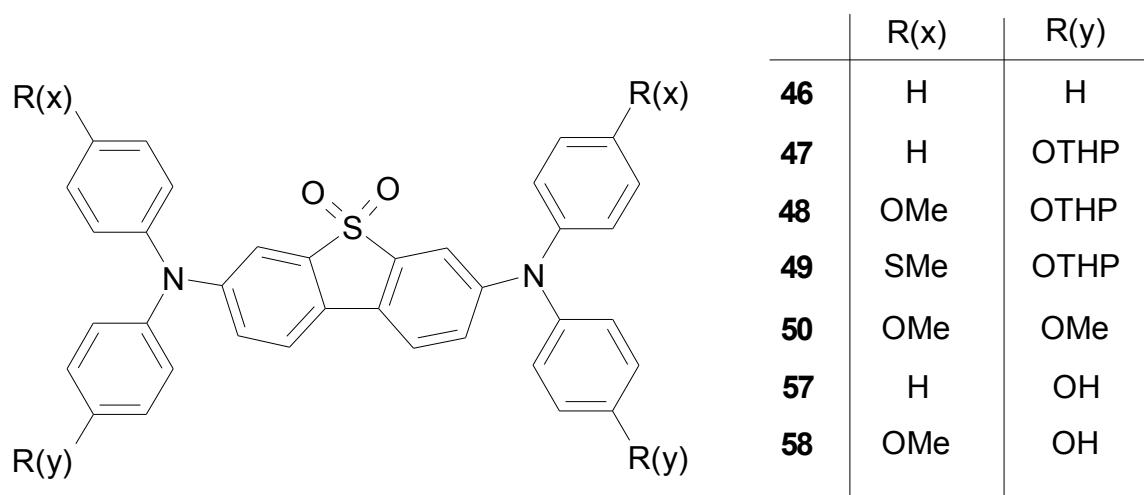
Um die Absorption hypsochrom zu verschieben, wurde auf eine Thiophenuntereinheit verzichtet. Damit das ausgedehnte symmetrische  $\pi$ -System erhalten blieb, wurde das Design des aromatischen Systems umgekehrt, indem zum Dibenzothiophensystem gewechselt wurde. Der bislang unbekannte Bisaldehyd **17** diente unter Beibehaltung des Synthesekonzepts als Ausgangsverbindung für die Synthese der Chromophore **43** (Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Synthetisierte Dibenzothiophene **17**, **43a-c**.

Die hergestellten Verbindungen zeigten ebenfalls keine Fluoreszenz und waren schwer löslich. Die Nutzung für die TPLSM erschien daher auch hier nicht sinnvoll.

Als nächster Optimierungsschritt bot sich nun der Übergang vom [A-D-A]- zum [D-A-D]-Designkonzept an. Dies ist gerade bei Dibenzothiophen besonders leicht durchzuführen, indem man zu den Dibenzothiophen-*S,S*-dioxiden übergeht. Aufgrund aktueller Veröffentlichungen erschien es daher sinnvoll, Tetraphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamine zu synthetisieren. Es wurden insgesamt sieben Verbindungen erhalten, die in Abbildung 75 aufgeführt sind..



**Abbildung 75:** Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamine **46-50**, **57**, **58**.

Vorläuferverbindungen dieser Chromophore waren die entsprechenden, teils literaturunbekannten, Diarylamine, die, soweit nicht im Handel erhältlich, aus Palladium-katalysierten reduktiven Aminierungen der korrespondierenden Brombenzole erhalten wurden. Dabei erwies sich das von BUCHWALD et al. entwickelte 2-(Di-*tert.*-butylphosphino)biphenyl als der am besten geeignete Ligand für die Synthese.

Die Chromophore konnten aus den sekundären Aminen prinzipiell durch Ullmann-Kupplung mit dem 3,7-Diioddibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**17**) oder durch erneute reduktive Aminierung mit 3,7-Dibromdibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**15**) erhalten werden. Hier erwies sich der letztere Weg als überlegen.

Die Synthese eines auf dem Antiphlogistikum Diclofenac (**41**) beruhenden Farbstoffs gelang nicht, da die orthosubstituierten Diphenylamine sich auf den beschrittenen Wegen nicht an den

Farbstoffgrundkörper anbinden ließen. Im Verlauf der Synthese wurde jedoch ein verbesserter Zugang zum Ethylester (**42**) des Diclofenac etabliert, der die Ausbeute des patentierten Syntheseweges verfünffacht.

Die erhaltenen Substanzen zeigten die gewünschte Aktivität zur TPA. Die linear optischen Eigenschaften waren ideal, da die Verbindungen ausgezeichnete Stokes-Shifts von etwa 100 nm ausgehend von einem Absorptionsmaximum von rd. 400 nm aufwiesen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten erscheinen, soweit bestimmt, ausreichend hoch. Die Emission ist jedoch stark lösungsmittelabhängig, was sich in der Anwendung schlussendlich aber als zusätzlicher Vorteil erweisen könnte. Die dazu notwendigen Umbauten am Messaufbau sind in der Diskussion<sup>86</sup>.

Der Einfluss der Substitution in der Peripherie des Moleküls wurde untersucht. Für die linear optischen Eigenschaften lassen sich keine nennenswerten Veränderungen beobachten. Betrachtet man sich die TPE-Spektren so zeigt sich eine Erhöhung des Absorptionsquerschnitts in der Reihe **46** – **47** – **50**. Diese Experimente wurden an der Universität Bayreuth durchgeführt. In Imaging-Experimenten an der TU Braunschweig erwiesen sich jedoch lediglich **46** und **48** als vielversprechend, wobei der Unterschied in der Bewertung der Chromophore auf die unterschiedlichen Messsysteme zurückzuführen ist, in denen diese untersucht wurden. Es hat sich einmal mehr die Abhängigkeit der Ergebnisse vom Messsystem, insbesondere von der Pulslänge des Lasersystems, gezeigt, auf die bereits in der Einleitung hingewiesen wurde.

Mit dem Tetraphenylderivat **46** wurden zahlreiche Experimente durchgeführt und mit **48** konnte gezeigt werden, dass die parallele Detektion zweier unterschiedlicher Farbstoffe im FLIM prinzipiell möglich ist. Diese Arbeiten werden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie weiterverfolgt.

Die Syntheseveruche mit Diclofenac (**41**) bzw. Diclofenacethylester (**42**) hatten zum Ziel, einen Chromophor zu erhalten, der auf einem pharmakologischen Wirkstoff beruht, um so mittels TPLSM Informationen über die Verteilung des Wirkstoffs in den Zellkompartimenten zu gewinnen. Ein solcher Farbstoff war jedoch auf den beschrittenen Synthesewegen nicht zugänglich. TPLSM-Experimente mit eigenfluoreszenten Wirkstoff Triamteren wurden von der Physikalischen Chemie durchgeführt.

Für die Substanzklasse der Tetraphenyldibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamine wurde die Befähigung zur TPA nachgewiesen. Sie stellt ein Bindeglied zwischen den Designkonzepten der Forschergruppen um MARDER und REINHARDT dar, da sie beide Designprinzipien miteinander verbindet. Es wurden diverse Vertreter erstmals synthetisiert. Die Phenole **57** und **58** ermöglichen prinzipiell eine weitere Derivatisierung. Der Einsatz von TPA-Chromophoren zum Labelling ist jedoch auf ausreichend große Triggermoleküle wie Proteine beschränkt, um die Eigenschaften des Triggermoleküls nicht zu stark durch das Label zu verändern.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1. Allgemeine Angaben

#### Trocknen der Arbeitsmittel und Geräte

**Glasgeräte:** Trocknen der Glasgeräte erfolgt durch Ausflammen unter gleichzeitigem Durchströmen mit getrocknetem Stickstoff.

**Lösungsmittel:** Wasserfreie Lösungsmittel werden nach Standardmethoden<sup>87</sup> hergestellt

**Schutzgas:** Soweit nicht anders angegeben wurde getrockneter Stickstoff als Schutzgas verwendet. Die Trocknung erfolgte über zwei in Reihe geschaltete Trockentürme über altemierende Schüttungen von Kieselgel und Phosphorpentoxid.

#### Chromatographische Verfahren

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Verwendet wurden DC-Plastikfolien Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, in einer Schichtdicke von 0.25 mm und einer Größe von 40x80 mm (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren). Ebenfalls genutzt wurden DC-Plastikfolien Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub>, Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator in einer Schichtdicke von 0.2 mm und einer Größe von 40x80 mm (Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren).

**Gaschromatographie (GC):** Durchgeführt mit einem „DANI 86.10 HT“-Gaschromatograph unter Verwendung einer DB1 Quarzkapillarsäule (stationäre Phase: Dimethylpolysiloxan, 20 m x 0.257 mm x 0.25 µm, Trägergas H<sub>2</sub>) und einem Flammenionisationsdetektor.

**Säulenchromatographie (SC):** Durchgehend als Flash-Chromatographie durchgeführt; geschlossene Säule mit Nadelventil für Stickstoff-Durchflußregulierung, Füllmaterial: Kieselgel F<sub>254</sub>, Korngröße 0.040 – 0.063 mm (Fa. Merck, Darmstadt), Füllmenge: 75 g Kieselgel je 1 g aufgetragene Substanz.

#### Spektroskopische Methoden

**Massenspektren (MS):** Die Massenspektren wurden auf einem „Finnigan MAT 8430“-Spektrometer erhalten. Die Ionisation erfolgte überwiegend durch Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 eV. Bei Fast-Atom-Bombardement (FAB)-Massenspektren wurde Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix gewählt und Argon als Ionisierungsquelle (8 kV).

**NMR-Spektren:** Für die Kernresonanzspektroskopie wurden folgende Spektrometer genutzt:

„Bruker AC-200“  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz)

„Bruker AM-400“  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 MHz)

„Bruker DRX-400“  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 MHz)

Die Experimente wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Referenzierung der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erfolgte bei Verwendung von  $\text{CDCl}_3$  auf Tetramethylsilan (TMS), sonst auf das jeweilige Lösungsmittelsignal der Restprotonen:  $[\text{D}_6]\text{DMSO} = 2.50$  ppm,  $[\text{D}_6]\text{Aceton} = 2.04$  ppm,  $[\text{D}_8]\text{TDF} = 1.73$  u.  $3.58$  ppm.

Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bezogen:  $\text{CDCl}_3 = 77.0$  ppm,  $[\text{D}_6]\text{DMSO} = 39.7$  ppm,  $[\text{D}_6]\text{Aceton} = 29.8$  u.  $206.3$  ppm,  $[\text{D}_8]\text{TDF} = 25.5$  u.  $67.7$  ppm.

Für die Multiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Doublett eines Doubletts, m = Multiplett, bs = breites Singulett. Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mit Hilfe der DEPT-135-Technik bestimmt.

Die Zuordnung der Signale erfolgte gestützt durch 2D-Experimente. Am „Bruker AM-400“ waren das HH-COSY, CH-COSY und CH-COLOC. Am „Bruker DRX-400“ wurden HH-COSY, HMQC und HMBC-Experimente durchgeführt. Die Nummerierung der Atome erfolgte nicht immer IUPAC-konform, um eine bessere Vergleichbarkeit der spektroskopischen Daten zu ermöglichen.

**UV/Vis-Spektren:** Die Spektren wurden auf einem „HP 8452 A Diode Array Spectrophotometer“ (Fa. Hewlett-Packard) aufgenommen. Als Lösungsmittel dienen „Uvasole“ der Fa. Merck.

**FT-IR-Spektren:** Die Spektren wurden in Transmission auf einem „Perkin-Elmer 1420“- und einem „Nicolet 320 FT-IR“-Spektrometer (Fa. Nicolet, Offenbach) als KBr-Pressling oder Nujol-Film aufgenommen. Auf einem „Bruker Tensor 27“ wurden Spektren in Reflexion mit Hilfe eines Diamant-ATR Probenaufsatzes der Fa. „SensIR Technologies“ gemessen.

Die Charakterisierung der relativen Bandenintensitäten wurde wie folgt vorgenommen: w = schwach (wweak), m = mittel (medium), s = stark (strong), vs = sehr stark (very strong), b = breite Bande (broad).

**Fluoreszenzspektren:** „SF-25“ der Fa. Kontron, „Uvasole“ der Fa. Merck.



**Weitere Analysemethoden**

**Schmelzpunkte:** Bis 200 °C sind die Schmelzpunkte mit einer „Büchi 510 Melting Point“-Apparatur bestimmt worden, ab 200 °C-310 °C auf einem „Kofler-Mikroheiztisch“ (Fa. Reichert, Wien). Die ermittelten Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**Elementaranalysen:** Die Bestimmungen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie, sowie am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

**Kristallstrukturbestimmung:** Die Röntgenstrukturanalysen wurden entweder auf einem Diffraktometer „Siemens R3“ mit LT-2 Tieftemperaturaufsatz, einem Stoe „STADI-4“ mit LT-2 oder auf einem „Bruker AXS-CCD 1000“ mit LT-3 gemessen. Die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung betrug 71.073 pm (Mo-K $\alpha$ ). Die Auswertung erfolgte mit dem Programmen SHELXS-86 bzw. SHELXL-93/97<sup>88</sup>.

## 6.2. Beschreibung der Versuche

### 6.2.1. (syn)-Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione)

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

##### AAV1: Darstellung der 2,4-Dihydropyrazol-3-one **3a-e,g**

Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von KOSOWER et al. Dazu werden 100 mmol des eingesetzten Acetesssäureethylesters **2a-g** mit 150 mmol Hydrazinmonohydrat in 250 mL Ethanol für 2 h am Rückfluss gerührt. Der ausfallende weiße Feststoff, das Pyrazolinon, wird isoliert und bei Bedarf nochmals aus Ethanol umkristallisiert.

##### AAV2: Darstellung der 4- Chlor- **4b-e** und 4,4-Dichlor-5-alkyl-2,4-dihydropyrazol-3-one **4a,g**

Nach KOSOWER et al. werden 80.0 mmol 2,4-Dihydropyrazol-3-one in 100 mL 1,2-Dichlorethan suspendiert. Bei Raumtemp. wird solange Chlorgas eingeleitet, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Überschüssiges Chlorgas wird unter Eiskühlung durch dreistündiges Durchleiten von Stickstoff durch die Reaktionslösung ausgetrieben. Dabei fallen die 4,4-Dichlor-5-alkyl-2,4-dihydropyrazol-3-one **4a,g** bereits aus und können abgetrennt werden. Im Falle der Umsetzung zu 4-Chlor-5-alkyl-2,4-dihydropyrazol-3-onen **4b-e** wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Sollte das Reaktionsprodukt nicht auskristallisieren, wird das Öl mit Cyclohexan versetzt und für 30 min unter Rückfluss gerührt. Dabei fällt das gewünschte Produkt aus. Es wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

##### AAV3: Darstellung der 4,4-Dibrom-2,4-Dihydropyrazol-3-one **4h,i**

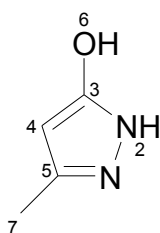
Bei RT werden zu einer Suspension von 50.0 mmol des 2,4-Dihydropyrazol-3-ons **3a,g** in 50 mL 1,2-Dichlorethan 8.15 g (51.0 mmol) Brom, gelöst in 15 mL 1,2-Dichlorethan zuge tropft und die Mischung bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

##### AAV4: Darstellung der (syn)-Bimane (Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dione) **5a-c,g**

Unter Eiskühlung werden zu einer Suspension von 3.10 g (22.5 mmol) Kaliumcarbonat und 11.11 g (67.3 mmol) Kaliumcarbonat-Sesquihydrat in 20 mL Dichlormethan 30.0 mmol 4-Chlor- **5b-c** oder 4,4-Dichlor-5-alkyl-2,4-dihydropyrazol-3-on **5a,g**, gelöst in 30 mL Dichlor-

methan zugetropft. Innerhalb von 18 h lässt man auf Raumtemp. auftauen versetzt mit etwa 3.5 g Celite und filtriert über eine etwa 15 g schwere Celite-Schicht ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält stark fluoreszierende weiße bis gelbe Feststoffe.

### 5-Methyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (3a)

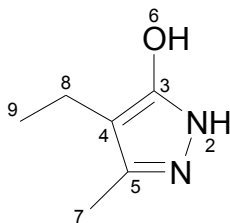


Gemäß AAV1 werden 71.10 g (500 mmol) Acetessigsäureethylester (**2a**) umgesetzt. Man erhält 41.7 g (425 mmol, 85 %) eines weißen Feststoffs (Schmp. 226 °C / Lit.<sup>89</sup>: 226 °C).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/200.13 MHz)  $\delta$  = 10.45 (bs, 2 H, 2,6-H); 5.23 (s, 1H, 4-H); 2.08 (s, 3H, 7-H).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/50.62 MHz)  $\delta$  = 161.4 (s, C-3); 139.8 (s, C-5); 89.1 (d, C-4); 11.3 (q, C-7).

### 5-Methyl-4-ethyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (3c)



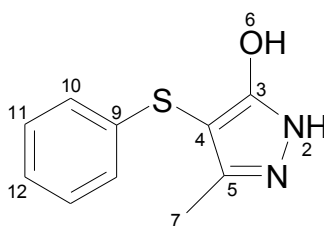
Gemäß AAV1 werden 45 g (287 mmol) 2-Ethyl-acetessigsäureethylester (**2c**) umgesetzt. Man erhält 28.2 g (235 mmol, 82 %) eines weißen Feststoffs (Schmp. 232 °C / Lit.: 232 °C).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/200.13 MHz)  $\delta$  = 10.20 (bs, 2 H, 2,6-H); 2.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.5 Hz, 8-H); 2.02 (s, 3H, 7-H); 0.98 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>9,8</sub> = 7.5 Hz, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ /50.62 MHz)**  $\delta$  = 159.6 (s, C-3); 136.2 (s, C-5); 102.4 (s, C-4); 15.2 (t, C-8); 14.9 (q, C-9); 9.9 (q, C-7).

**MS (EI)**  $m/z$  (%) = 126 (43)  $\text{M}^+$ ; 111 (100)  $\text{M}^+ - \text{NH}$ ; 98 (30)  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ .

#### **5-Methyl-4-phenylsulfanyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (3d)**



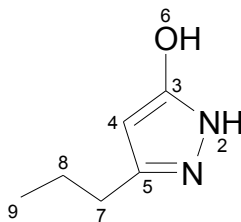
Gemäß AAV1 werden 23.8 g (100 mmol) 2-(Phenylmercapto)-acetessigsäureethylester<sup>54</sup> (**2d**) umgesetzt. Man erhält 20.1 g (97.5 mmol, 97.5 %) eines weißen Feststoffs, Schmp.: 292 °C (Lit.<sup>90</sup>: 294 °C).

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ /200.13 MHz)**  $\delta$  = 11.00 (bs, 2H, 2,6-H); 7.23 (m, 2H, 10-H); 7.08 (d, 2H, 11-H); 6.97 (d, 1H, 12-H); 2.09 (s, 3H, 7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ /50.62 MHz)**  $\delta$  = 162.4 (s, C-3); 144.8 (s, C-4); 139.2 (s, C-9); 129.0 (d, C-10); 125.0 (d, C-11); 124.8 (d, C-12); 87.2 (s, C-4); 10.4 (s, C-7).

#### **5-Methyl-4-(*N,N*-Diethylamino)-2,4-dihydropyrazol-3-on (3e)**

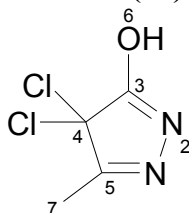
Gemäß AAV1 werden 1 g (5 mmol) 2-(*N,N*-Diethylamino)-acetessigsäureethylester<sup>55</sup> (**2e**) mit 360  $\mu\text{L}$  (7.5 mmol) Hydrazinmonohydrat in 20 mL Ethanol umgesetzt. Das entstehende Produkt ist leicht löslich und oxidiert an der Luft zu einer roten Verbindung unbekannter Zusammensetzung.

**5-Propyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (3g)**

Nach AAV1 werden 25 g (158 mmol) 2-Propyl-acetessigsäureethylester (**2g**) umgesetzt. Man erhält 14.3 g (113.4 mmol, 71.7 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 198 °C (Lit.<sup>91</sup>: 198 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 10.50 (bs, 2H, 2,6-H); 5.23 (s, 4-H); 2.39 (t, 2H,  $^3J_{7,8}$  = 7.5 Hz 7-H); 1.52 (m, 2H, 8-H); 0.89 (t, 3H,  $^3J_{9,8}$  = 7.1 Hz, 9-H).

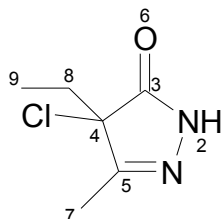
**<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 161.2 (s, C-3); 144.4 (s, C-5); 88.1 (d, C-4); 27.8 (t, C-7); 22.1 (t, C-8); 14.3 (q, C-9).

**4,4-Dichlor-5-methyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4a)**

Gemäß AAV2 werden 20.5 g (209 mmol) 5-Methyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3a**) umgesetzt. Man erhält 30.0 g (180 mmol, 86 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 253 °C (Lit.<sup>57</sup>: 253 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 12.13 (bs, 6-H); 2.16 (s, 3H, 7-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 167.8 (s, C-3); 154.7 (s, C-5); 71.9 (s, C-4); 11.7 (q, C-7).

**4-Chlor-5-methyl-4-ethyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4c)**

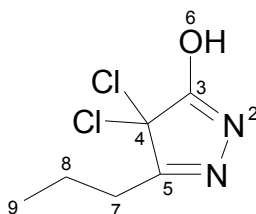
Gemäß AAV2 werden 26.5 g (210 mmol) 5-Methyl-4-ethyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3c**) umgesetzt. Man erhält 31.95 g (199 mmol, 95 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 57 °C (Lit.<sup>92</sup>: 54-59 °C).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/200.13 MHz)  $\delta$  = 11.45 (bs, 2-H); 2.00 (q,  $^3J_{8,9}$  = 7.4 Hz, 8-H); 1.96 (s, 3H, 7-H); 0.72 (t, 3H,  $^3J_{9,8}$  = 7.4 Hz, 9-H).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/ 50.62 MHz)  $\delta$  = 172.8 (s, C-3); 157.3 (s, C-5); 64.2 (s, C-4); 28.4 (t, C-8); 12.7 (q, C-9); 8.1 (q, C-7).

**4-Chlor-5-methyl-4-phenylsulfanyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4d)**

Gemäß AAV2 werden 7.00 g (31.5 mmol) 5-Methyl-4-phenylsulfanyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3d**) umgesetzt. Es konnte jedoch kein einheitliches Produkt isoliert werden. Ausbeute: 0 %

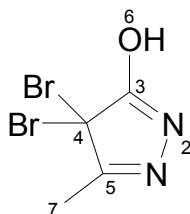
**4,4-Dichlor-5-propyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4g)**

Gemäß AAV2 werden 9.25 g (73.3 mmol) 5-Propyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3g**) umgesetzt. Man erhält 3.75 g (19.2 mmol, 26%) eines weißen Feststoffs, Schmp. 53 °C (Lit.<sup>93</sup>: 53.5 – 54.5 °C)

<sup>1</sup>H NMR (Aceton[d6]/200.13 MHz)  $\delta$  = 12.43 (bs, 6-H); 2.76 (t, 2H,  $^3J_{7,8}$  = 6.8 Hz 7-H); 1.55 (m, 2H, 8-H); 0.87 (t, 3H,  $^3J_{9,8}$  = 7.2 Hz, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton[d6]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 169.9 (s, C-3); 153.5 (s, C-5); 79.4 (s, C-4); 25.2 (t, C-7); 21.5 (t, C-8); 13.8 (q, C-9).

**4,4-Dibrom-5-methyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4h)**

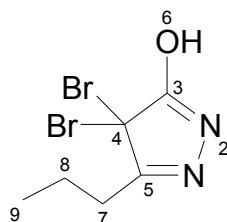


Gemäß AAV3 werden 5.0 g (51.0 mmol) 5-Methyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3a**) umgesetzt. Man erhält 11.1 g (43.4 mmol, 85 %) eines weißen Feststoffs (Schmp. 130 °C / Lit.<sup>94</sup>: 130 – 132 °C).

**$^1\text{H}$  NMR (Aceton[d6]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 9.45 (s, 1 H, 6-H); 2.46 (s, 3H, 7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton[d6]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 154.9 (s, C-3); 146.3 (s, C-5); 80.8 (s, C-4); 12.2 (q, C-7).

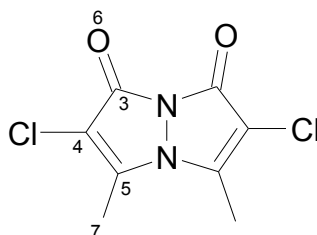
**4,4-Dibrom-5-propyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (4i)**



Gemäß AAV3 werden 5.00 g (39.6 mmol) 5-Propyl-2,4-dihydropyrazol-3-on (**3g**) umgesetzt. Man erhält 8.72 g (30.6 mmol, 77 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 80 °C, Lit.<sup>93</sup>: 83 – 84 °C).

**$^1\text{H}$  NMR (Aceton[d6]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 12.64 (bs, 6-H); 2.47 (t, 2H,  $^3J_{7,8}$  = 6.8 Hz 7-H); 1.53 (m, 2H, 8-H); 0.82 (t, 3H,  $^3J_{9,8}$  = 7.2 Hz, 9-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (Aceton[d6]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 155.7 (s, C-3); 144.8 (s, C-5); 78.1 (s, C-4); 26.7 (t, C-7); 20.8 (t, C-8); 13.6 (q, C-9).

**2,6-Dichloro-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]-pyrazol-1,7-dion (5a)**

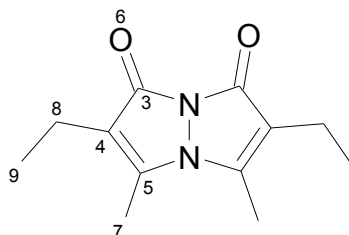
Wie in AAV4 beschrieben, werden 15.0 g (90 mmol) 4,4-Dichlor-4,5-dimethyl-2,4-dihydro-pyrazol-3-on (**4a**) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Gelber Feststoff, 8.21 g (14 mmol, 31 %, Lit.<sup>57</sup>: 39 %), Schmp. 251 °C (Lit.<sup>57</sup>: 253 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (400.13 Mhz, DMSO[d6])**  $\delta$  = 2.39 (s, 3H, 7-H).

**<sup>13</sup>C NMR (100.62 MHz, DMSO[d6])**  $\delta$  = 154.8 (s, C-3); 148.6 (s, C-5); 106.3 (s, C-4); 11.4 (q, C-7).

**MS(EI)** m/z (%) = 232 (100) M<sup>+</sup>, 67 (21) C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O.

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 362 (3.80) [1,4-Dioxan]; 374 (3.78) [Trichlormethan].

**2,6-Diethyl-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5c)**

Wie in AAV4 beschrieben, werden 8.00 g (50 mmol) 4-Chlor-5-methyl-4-ethyl-2,4-dihydro-pyrazol-3-on (**4c**) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Leicht gelblicher, fluoreszierender Feststoff, 3.13 g (14 mmol, 57 %), Schmp. 230 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS)**  $\delta$  = 2.30 (s, 3H, 7-H); 2.27 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.4 Hz, 8-H); 1.07 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>9,8</sub> = 7.4 Hz, 9-H).

**<sup>13</sup>C NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 160.3 (s, C-3); 145.2 (s, C-5); 118.5 (d, C-4); 15.3 (t, C-8); 13.6 (t, C-9); 11.7 (q, C-7).



**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 220 (43)  $M^+$ , 205 (100)  $M^+ - CH_3$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 366 (3.85) [1,4-Dioxan]; 372 (3.80) [Trichlormethan]; 372 (3.80) [Ethanol]; 3.74 (3.82) [DMSO].

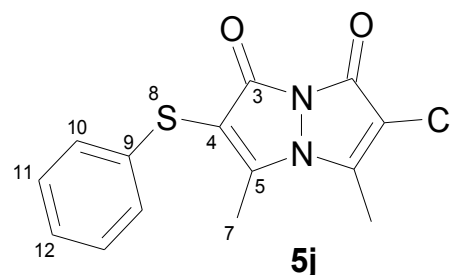
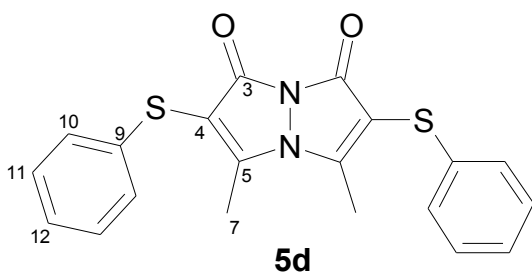
**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3006 (w, C=C); 2967(m, C-C); 2931(w); 2873(w); 2852(w); 1736 (vs, C=O); 1687(w); 1661(s, C=C); 1628(w); 1594(s, N=N) 1448(s, alkyl); 1419(s, alkyl); 1372(m); 1276(m); 1222(s); 1187(w); 1062(w); 1033(w); 753(w); 737(w); 422(w).

**Elementaranalyse  $C_{12}H_{16}N_2O_2$  (220.):**

ber.: C 65.44 H 7.32 N 12.71

gef.. C 65.59 H 7.44 N 13.04

**2,6-Bis(phenylmercapto)-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5d) und 2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5j)**



Unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgasatmosphäre werden zu einer Suspension von 466 mg (2 mmol) 2,6-Dichloro-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (**5a**) in 100 ml THF 595 mg (4.5 mmol) Natriumthiophenolat zugegeben. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung gelb-orange. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird der ausgefallene Feststoff isoliert und säulenchromatographisch, SC(Cyclohexan:Ethylacetat 2:1/SiO<sub>2</sub>), gereinigt.

Man erhält zwei Verbindungen:

**2,6-Bis(phenylmercapto)-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5d):**

**Ausbeute:** 300 mg (0.79 mmol, 39.4 %)

**Smp.:** 218 °C

**$^1\text{H}$  NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )**  $\delta$  = 7.32 (m, 4H; 11-H); 7.26 (m, 4H, 10-H); 7.21 (m, 2H, 12-H); 2.58 (s, 6H, 7-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  = 157.5 (s, C-3); 151.8 (s, C-5); 134.4 (s, C-9); 129.3 (d, C-10); 128.9 (d, C-11); 127.1 (d, C-12); 109.4 (s, C-4); 12.7 (q, C-7).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 380 (100)  $\text{M}^+$ , 175 (64)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OS}$ , 147 (18)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 388 (4.15) [1,4-Dioxan]; 394 (4.09) [Trichlormethan]; 392 (n.b.) [Ethanol]; 392 (4.12) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3055 (w); 2929(w); 1758 (vs); 1689(s); 1578(w); 1567(m); 1528 (m); 1447(vs); 1431(s); 1389(vs); 1369(w); 1357(w); 1338(w); 1323(w); 1272(m); 1168(s); 1080(w); 1021(w); 998 (w); 751(w); 743(w); 735(w); 687(w); 525(w); 422(w).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (380.47):**

ber.: C 63.14 H 4.24 N 7.36

gef.. C 63.12 H 4.25 N 7.05

**2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5j):**

**Ausbeute:** 90 mg (0.29 mmol, 14.7 %)

**Smp.:** 186 °C

**$^1\text{H}$  NMR (400.13 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )**  $\delta$  = 7.31-7.17 (m, 5H, 10-,11-,12-H); 2.56 (s, 3H, 7-H); 2.48 (s, 3H, 7'-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.62 MHz  $\text{DMSO}-d_6$ )**  $\delta$  =157.7 (s, C-3); 154.5 (s, C-3'); 153.5 (s, C-5); 144.4 (s, C-5'); 134.4 (s, C-9); 129.2 (d, C-10); 128.7 (d, C-11); 127.0 (d, C-12); 110.0 (s, C-4); 108.7 (s, C-4'); 12.7 (q, C-7); 11.8 (C-7').

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 306 (100)  $\text{M}^+$ , 175 (85)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OS}$ , 147 (22)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 386 (3.95) [Trichlormethan]; 384 (3.96) [Ethanol].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3062 (w), 3006 (w), 2995 (w), 2927 (w), 1747 (vs), 1677 (s), 1596 (m), 1585 (m), 1535 (m), 1481 (m), 1456 (vs), 1445 (s), 1421 (m), 1407 (s), 1392 (vs), 1364 (m), 1282 (m), 1176 (vs), 1158 (s), 1024 (m), 737 (s), 687 (m), 636 (w), 422 (m).

**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3062 (w), 2996 (w), 2926 (w), 1743 (s), 1675 (s), 1582 (m), 1532 (m), 1441 (s), 1407 (m), 1389 (s), 1361 (m), 1279 (m), 1177 (s), 1154 (s), 1083 (m), 1024 (m), 733 (vs), 685 (m), 634 (m).

**Präzisionsmasse C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (306.76):**

theor. : 306.02296

exp. : 306.02241

**2,6-Dichlor-3,5-dipropyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5g), 2,6-Dibrom-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5h) und 2,6-Dibrom-3,5-dipropyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5i):** Unter den in AAV4 beschriebenen Bedingungen ließ sich kein Produkt isolieren.

**2,6-Bis(isopropylmercapto)-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5k)**

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgasatmosphäre werden zu einer Suspension von 466 mg (2 mmol) 2,6-Dichloro-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (**5a**) in 100 mL THF 550 mg (4.5 mmol) Natriumthioisopropanolat zugegeben. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung gelb-orange. Eine Kontrolle der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigt jedoch keinen Reaktionsumsatz des Edukts. Bei der Durchführung mit DMF als Lösungsmittel ist ebenfalls keine Umsetzung zu beobachten.

**2,6-Bis(diisopropylamino)-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5m)**

*Syntheseversuch 1:*

In 60 mL abs. Ethanol werden 400 mg (1.72 mmol) **5a** mit 0.5 mL (6.88 mmol) Diisopropylamin versetzt und für 6 h unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluss gerührt. Es ist kein Umsatz nachweisbar.

*Syntheseversuch 2:*

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei -70 °C 2.6 mL (4.0 mmol) Butyllithium (1.6N in Hexan) zu 290 µL (3.99 mmol) Diisopropylamin in 30 mL THF getropft und nach vollendeter Zugabe weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. In die Reaktionslösung werden 200 mg (1.72 mmol) **5a** eingetragen, sodass die Reaktionstemperatur -60 °C nicht übersteigt. Nach 30 min wird das Gemisch auf -30 °C aufgewärmt und weitere 30 min gerührt. Dabei zeigt sich keinerlei Reaktionsfortschritt im Dünnschichtchromatogramm.

**5m** konnte auf beiden Wegen nicht erhalten werden.

**2,6-Bis(diphenylamino)-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5n)**

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 291 mg (1.72 mmol) Diphenylamin in 10 mL Toluol mit 232 mg (2.41 mmol) Natrium-*tert.*-butylat versetzt. Nach Zugabe von 200 mg (0.86 mmol) **5a**, 31 mg (0.03 mmol) Tris-(dibenzyliden-aceton)dipalladium(0) sowie 104.7 mg (0.4 mmol) Tris-(*o*-tolyl)phosphin wird für 4 d bei 70 °C gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen und wäscht das Reaktionsgemisch mit 10%iger wäßriger Zitronensäurelösung und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Diese wird am Rotationsverdampfer eingengt und das so erhaltene Rohprodukt über Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel adsorptiv filtriert. Das Diphenylamin wird quantitativ zurück gewonnen, **5n** wurde nicht erhalten.

### 6.2.2. Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

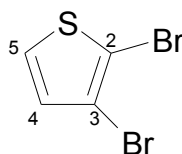
##### AAV5: 2-Halo-3-formylthiophen (7a,b)

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden bei -70 °C 68 mL (109 mmol) nButyllithium (1.6N in Hexan) zu 16.3 g (100 mmol) 3-Bromthiophen (**6**), gelöst in 100 mL Diethylether, getropft. Nach vollendeter Zugabe wird für weitere 15 min gerührt und nach Ablauf dieser Zeit langsam 7.74 mL (100 mmol) Dimethylformamid zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren werden 16.6 mL (110 mmol) TMEDA zugesetzt und erneut 68 mL (109 mmol) nButyllithium (1.6N in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch läßt man innerhalb von 2.5 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt für weitere 2.5 h. Anschließend wird erneut auf -20 °C abgekühlt und 150 mmol des Halogens, gelöst in 200 mL Diethylether, zugetropft, bis sich bei weiterer Zugabe die Lösung nicht wieder entfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Gemisch wird unter Eiskühlung mit 2N Salzsäure hydrolysiert und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, 5 %iger Natriumsulfidlösung sowie ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumcarbonat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt und aus Pentan umkristallisiert.

##### AAV6: Knoevenagelkondensation des Bisaldehyds

In 50 mL Toluol werden 250 mg (1 mmol) 2,7-Diformylbenzodithiophen (**8**) mit 2 mmol der Methylenkomponente und einigen Kristallen Piperidiniumacetat für 5 h am Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), gereinigt.

##### 2,3-Dibromthiophen (9)



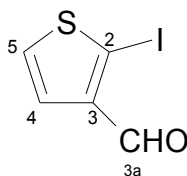
50 g (307 mmol) 3-Bromthiophen (**6**) werden in 100 mL Eisessig auf 50 °C erwärmt und mit 57 g (307 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt und für 1.5 h gerührt. Man erhält eine tiefrote

Lösung, die für 16 h bei Raumtemp. gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorsichtig neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Eine Niederdruckdestillation (14 mbar) liefert 60.3 g (249 mmol, 81.2 %) 2,3-Dibromthiophen (**9**) als farbloses Öl mit einem Sdp. von 88 °C / 14 mbar (Lit.<sup>95</sup>: 89 – 90 °C / 13 mbar).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/200.13 MHz)**

$\delta$  = 7.26 (d,  $^3J_{5,4}$  = 5.7 Hz, 5-H); 6.92 (d, 1H,  $^3J_{4,5}$  = 5.8 Hz, 4-H).

**2-Iod-3-formylthiophen (7a)**

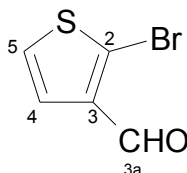


Gemäß AAV5 wurden 5.0 g (21 mmol, 21 %, Lit.<sup>58</sup>: 29 %) 2-Iod-3-formylthiophen (**7a**) als weißer Feststoff mit einem Schmp. von 69 °C (Lit.<sup>58</sup>: 68-70 °C) erhalten

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 9.65 (d,  $^4J_{3a,4}$  = 0.8 Hz, 3a-H); 7.42 (dd,  $^3J_{4,5}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{4,3a}$  = 0.8 Hz, 4-H); 7.23 (d,  $^3J_{5,4}$  = 5.6 Hz, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 186.8 (d, C-3a); 141.6 (s, C-3); 131.9 (d, C-5); 126.9 (d, C-4); 88.7 (s, C-2).

**2-Brom-3-formylthiophen (7b)**

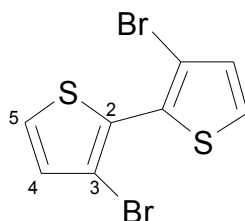


Gemäß AAV5 wurden 2.7 g (14 mmol, 15 %) 2-Brom-3-formylthiophen (**7b**) als weißer Feststoff erhalten, Schmp. 36 °C (Lit.<sup>60</sup>: 34 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/200.13 MHz)**  $\delta$  = 9.92 (d, 1H,  $^4J_{3a,4}$  = 0.8 Hz, 3a-H); 7.35 (d, 1H,  $^3J_{5,4}$  = 5.8 Hz, 5-H); 7.27 (dd, 1H,  $^3J_{4,5}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{4,3a}$  = 0.8 Hz, 4-H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ /50.62 MHz)  $\delta$  = 184.6 (d, C-3a); 138.4 (s, C-3); 126.9 (d, C-5); 126.2 (d, C-4); 125.2 (s, C-2).

### 3,3'-Dibrom-2,2'-bithienyl (10)



#### Variante A: via (2-(3-Bromthienyl))-Magnesiumbromid

Zu 4.86 g (0.2 mol) Magnesium in 120 mL Diethylether werden unter Feuchtigkeitsausschluß 21.79 g (0.2 mol) Bromethan getropft. Man hält die Reaktion unter Rühren am Rückfluß bis das Magnesium sich vollständig gelöst hat. Dann tropft man 24.20 g (0.1 mol) 2,3-Dibromthiophen (**9**) hinzu und rührt für 5 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen zu einer Suspension von 40.00 g (0.4 mol) wasserfreiem Kupfer(II)chlorid in 80 mL Diethylether getropft und 1 h unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 2N Salzsäure hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit 2N Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch, SC (Pentan:Dichlormethan10:1/ $\text{SiO}_2$ ), gereinigt. Man erhält 6.80 g (21 mmol, 42 %, Lit.<sup>63</sup>: 36 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 95 °C (Lit.<sup>63</sup>: 96-97 °C).

#### Variante B: via (2-(3-Bromthienyl))-Lithium

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden bei -70 °C zu 4.83 g (20 mmol) 2,3-Dibromthiophen (**9**) in 150 mL Diethylether 13.15 mL (21 mmol) Butyllithium (1.6 N in Hexan) zugetropft. Man läßt 45 min rühren und setzt dann 4 g (40 mmol) wasserfreies Kupfer(II)chlorid hinzu. Die Reaktionstemperatur wird für 2 h bei -70 °C belassen bevor man langsam auf Raumtemp. auftaut und zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 12 h bei Raumtemp. rührt. Die Reaktionsmischung wird mit 4N Salzsäure hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit 4N Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch, SC(Pentan:Dichlormethan10:1/ $\text{SiO}_2$ ), gereinigt.

Man erhält 2.34 g (7.25 mmol, 72.5 %, Lit.<sup>96</sup>: 76 %) eines weißen Feststoffs, Schmp. 96 °C (Lit.<sup>63</sup>: 96-97 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/200.13 MHz)**

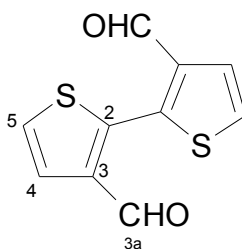
δ = 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.4 Hz, 4-H); 7.05 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 5.5 Hz, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/50.32 MHz)**

δ = 130.8 (d, C-5); 128.9 (s, C-2); 127.5 (d, C-4); 112.6 (s, C-3).

**3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (8)**

**Variante A: ULLMAN-Kupplung von 2-Iod-3-formylthiophen**



1.0 g (4.2 mmol) 2-Iod-3-formylthiophen (**7a**) und 13.25 g (208 mmol) Kupferbronze werden nach einer Vorschrift von Gronowitz et al. in 15 mL Dimethylformamid 17 h bei 130 °C gerührt. Das Kupfer wird über einen Celite-Filter (Macherey und Nagel, GmbH) abgetrennt und mit DMF gewaschen. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, versetzt mit 20 mL Wasser und extrahiert mit Toluol. Die vereinigten organischen Extrakte werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (CHCl<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) gereinigt. Das so gereinigte Produkt läßt sich aus Ethylacetat umkristallisieren. Ausbeute 38 mg (0.17 mmol, 8 %, Lit.<sup>55</sup>: 79 %), Schmp. 154 °C (Lit.<sup>55</sup>: 153-154 °C)

**Variante B: Nickel(0)-katalysierte Homokupplung von 2-Iod-3-formylthiophen**

In Anlehnung an eine Vorschrift von TAKAGI et al.<sup>62</sup> wurden 0.95 g (4 mmol) 2-Iod-3-formylthiophen (**7a**) mit 268 mg (4 mmol) Zinkstaub, 58.6 mg (0.16 mmol) Bis-(triphenylphosphino)-Nickel(II)chlorid, 1.33 g (8 mmol) Kaliumiodid und 8 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon versetzt und 4 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 60 mL 0.1 N Salzsäure versetzt und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt, mit ges.



Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Die Reaktion lieferte eine Vielzahl von Produkten, die jedoch nicht isoliert und identifiziert wurden. Das gewünschte 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (**8**) wurde nicht erhalten. Der Einsatz von 2-Brom-3-formylthiophen (**7b**) führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

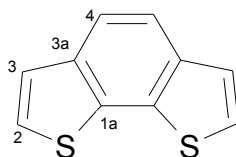
#### Variante C: Formylierung von 3,3'-Dibrom-2,2'-bithienyl (**10**)

In Anlehnung an eine Vorschrift von MITSUMORI<sup>65</sup> werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre bei -80 °C 37.8 mL (56.7 mmol) *tert.* Butyllithium zu 3.0 g (9 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-bithienyl (**10**) in 450 mL Diethylether getropft. Nach 20 min werden 9.2 mL (13.3 mmol) Dimethylformamid langsam zugegeben und die gelbe Lösung wird farblos, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Für 1.5 h wird bei -70 °C gerührt und im Anschluß auf Raumtemp. aufgetaut. Mit 2N Salzsäure wird unter Eiskühlung hydrolysiert, die wäßrige Phase abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit den Extrakten vereinigt, mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 2.32 g (5.08 mmol, 56.4 %, Lit.<sup>65</sup>: 40 %) 3,3'-Diformyl-2,2'-bithienyl (**8**), Schmp. 154 °C (Lit.<sup>55</sup>: 153-154 °C)

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 9.77 (s, 2H, 3a-H); 7.91 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 6.22 Hz, 5-H); 7.62 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.22 Hz, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 185.0 (d, C-3a); 140.5 (s, C-2); 139.4 (s, C-3), 129.9 (d, C-5); 127.4 (d, C-4).

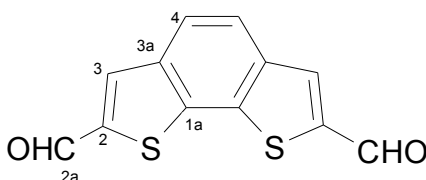
**MS(EI)** *m/z* (%) = 222 (100) M<sup>+</sup>; 193 (12) M-CHO; 149 (39) M-CHS-CO; 121 (16) M-C<sub>3</sub>HO<sub>2</sub>S.

**Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (11)**

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgas wird zu 300 mL THF zunächst 10.96 g (6.26 mL, 57.6 mmol) Titan(IV)chlorid bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft und im Anschluss bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  7.54 g (57.6 mmol) Zinkpulver portionsweise eingetragen. Man erwärmt und gibt unter Rückfluss über eine Zeitspanne von 3.5 h insgesamt 2.13 g (9.6 mmol) **8**, gelöst in 200 mL THF, hinzu. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 1.5 h unter Rückfluß gerührt und anschließend wird mit 800 mL Eis und 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert. Zur Oxidation der schwer filtrierbaren niedervalenten Titanspezies wird in Abwandlung der Literaturvorschrift über Nacht kräftig unter Zuhilfenahme eines Hirshbergührers gerührt. Der nunmehr weiße Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, SC(Hexan/SiO<sub>2</sub>). Man erhält 0.852 g, (4.5 mmol, 47 %, Lit.<sup>55</sup>: 69 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp.  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>58</sup>:  $45\text{--}46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.61 (s, 2H, 4-H); 7.26 (d, 2H,  $^3J_{2,3}$  = 5.35 Hz, 2-H); 7.23 (d, 2H,  $^3J_{3,2}$  = 5.35 Hz, 3-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 137.1 (s, C-1a); 133.5 (s, C-3a); 124.8 (d, C-2); 124.2 (d, C-3); 120.3 (d, C-4).

**2,7-Diformylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (12)**

Bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre 13.6 mL (20.5 mmol) tert.-Butyllithium (1.5 N in Pentan) in 40 mL THF vorgelegt und 850 mg (4.5 mmol) Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**11**), gelöst in 6 mL THF, zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird 40 min bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 4.3 mL (5.5 mmol) Di-

methyloformamid zugetropft. Nach 1 h bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgetaut und mit 2N Salzsäure hydrolysiert. Es wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Beim Extrahieren ausfallender Feststoff wird abfiltriert und gemeinsam mit dem Rohprodukt aus Trichlormethan umkristallisiert. Man erhält 640 mg (2.6 mmol, 58%) eines schwach gelben Feststoffs, Schmp.:  $303\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO[ $d_6$ ]/400.13 MHz)**  $\delta$  = 10.21 (s, 2H, 2a-H); 8.63 (s, 2H, 3-H); 8.18 (s, 2H, 4-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO[ $d_6$ ]/100.62 MHz)**  $\delta$  = 186.0 (d, C-2a); 142.9 (s, C-2); 138.9 (s, C-1a); 136.6 (s, C-3a); 135.5 (d, C-3); 124 (d, C-4).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 246 (100)  $\text{M}^+$ ; 217 (18)  $\text{M}-\text{CHO}$ ; 145 (18)  $\text{M}-\text{C}_3\text{HO}_2\text{S}$ .

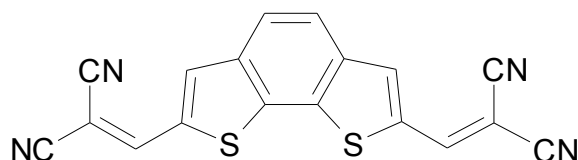
**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 346 (4.40) [DMSO]

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3400 (w, C-S); 3070 (w, Ar); 2850 (w, Ar); 1650 (vs, C=O), 1230 (s) 1130 (s) 640 (s).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$  (246.30):**

ber.:	C 58.52	H 2.46	S 26.04
gef.:	C 58.47	H 2.39	S n.b.

**2,7-Bis(dicyanoethenyl)-benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (13a)**



Analog AAV6 wurden 60 mg (0.24 mmol) 2,7-Diformylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophen (**12**) mit 32 mg (0.48 mmol) Malonsäuredinitril in 20 mL Toluol umgesetzt. Dabei fällt ein gelber, in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff aus, der isoliert wird. 55 mg (0.17 mmol, 67 %), Schmp.:  $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*NMR- und UV/Vis-Spektren konnten aufgrund der mangelhaften Löslichkeit nicht erhalten werden.*

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 342 (100)  $M^+$ ; 279 (18)  $M-HCN-CN$ .

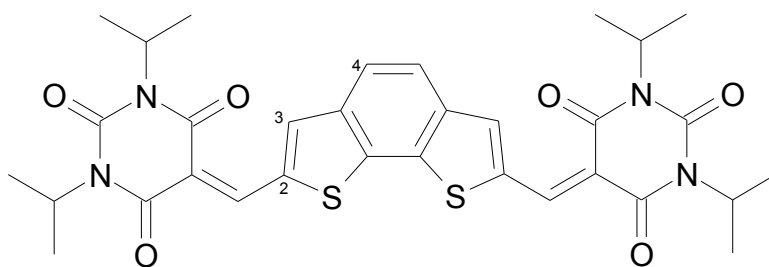
**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3086 (w, ArH), 3026 (w, ArH), 2221 (m, CN), 1590 (s), 1565 (s), 1458 (m), 1406 (m), 1354 (m), 1258 (m), 1171 (m), 1148 (m), 937 (m) 879 (m) 802 (m) 657 (m), 606 (s).

**Präzisionsmasse  $C_{18}H_{16}N_4S_2$  (342.19):**

theor.: 342.00335

exp.: 342.00297

**2,7-Bis(*N,N*-Diisopropyl-pyrimidin-2,4,6-trion-5-ylidenmethyl)-benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]-di-thiophen (13b)**



Gemäß AAV6 werden 424 mg (2 mmol) *N,N'*-Diisopropylbarbitursäure umgesetzt. Man erhält 463 mg (0.73 mmol, 73%) eines roten Feststoffs, Schmp. >300 °C.

**$^1H$  NMR (TDF[d8]/400.13 MHz)**  $\delta$  = 8.78 (s, 2H, 5-H); 8.42 (s, 2H, 3-H); 7.92 (s, 2H, 4-H); 5.25 (quint,  $^3J_{10,11}$  = 6.9 Hz, 2H, 10-H); 5.18 (quint,  $^3J_{12,13}$  = 6.9 Hz, 2H, 12-H); 1.53 (d,  $^3J_{11,10}$  = 6.9 Hz, 12H, 11-H); 1.47 (d,  $^3J_{12,13}$  = 6.9 Hz, 12H, 13-H).

**$^{13}C$  NMR (TDF[d8]/100.62 MHz)**  $\delta$  = 162.7 (s, C-8); 162.6 (s, C-7); 151.0 (s, C-9); 147.3 (d, C-5); 143.2 (s, C-3); 141.5 (s, C-2); 138.9 (s, C-1a); 138.7 (s, C-3a); 123.0 (d, C-4); 115.8 (s, C-6); 47.4 (d, C-10); 46.9 (d, C-12); 19.8 (q, C-11); 19.8 (q, C-13).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 634 (100)  $M^+$ ; 440 (17)  $M-(CO)-4(C_3H_6)+2H$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 460 (4.71), 492 (4.80) [Trichlormethan]; 454 (4.65), 482 (4.67) [DMSO].

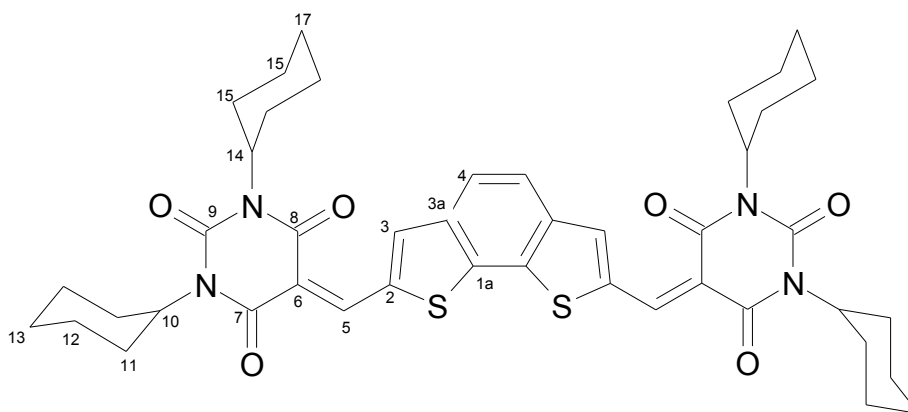
**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2971 (w), 2929 (w), 2878 (w), 1656 (vs), 1547 (m), 1529 (s), 1432 (m), 1398 (m), 1355 (vs), 1315 (m), 1304 (m).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$  (634.74 g/mol):**

ber.: C 60.55 H 5.40 N 8.83 S 10.10

gef.: C 58.88 H 5.32 N 8.57 S 9.87

**2,7-Bis(*N,N*-Dicyclohexyl-pyrimidin-2,4,6-trion-5-ylidenmethyl)-benzo[2,1-b:3,4-b']-dithiophen (13c)**



590 mg (2 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylbarbitursäure werden gemäß AAV6 umgesetzt. Man erhält 540 mg (0.69 mmol, 69 %) eines schwer löslichen scharlachroten Feststoffs, Schmp.: 318 °C (zers.).

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13 \text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 8.75 (s, 2H, 5-H); 8.15 (s, 2H, 3-H); 7.83 (s, 2H, 4-H); 4.88 – 4.73 (m, 4H, 10-, 14-H); 2.50 – 2.32 (m, 8H, 11-, 15-H); 1.93 – 1.59 (m, 8H, 13-, 17-H); 1.49 – 1.24 (m, 8H, 12-, 16-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62 \text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 162.3 (s, C-8); 161.7 (s, C-7); 150.5 (s, C-9); 148.2 (d, C-5); 142.1 (d, C-3); 141.3 (s, C-2); 138.0 (s, C-1a); 137.7 (s, C-3a); 122.2 (d, C-4); 114.1 (s, C-6); 55.7 (d, C-10); 55.0 (d, C-14); 29.18 (t, C-11, -15); 26.43 (t, C-12, -16); 25.3 (t, C-13); 25.2 (t, C-17).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 794 (32)  $M^+$ ; 712 (11)  $M-C_6H_{10}$ ; 630 (8)  $M-2$  ( $C_6H_{10}$ ).

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 452 (4.76), 482 (4.82) [1,4-Dioxan]; 462 (4.61), 494 (4.70) [Trichlormethan].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2932 (m), 2854 (m), 1670 (vs), 1567 (s), 1427 (m), 1399 (m), 1364 (s), 1307 (m).

**Elementaranalyse  $C_{44}H_{50}N_4O_6S_2$  (786.95 g/mol):**

ber.:            C 66.47      H 6.34      N 7.05      S 8.07

gef.:            C 65.78      H 6.32      N 7.17      S 7.91

### 6.2.3. Dibenzothiophene und Dibenzothiophen-5,5-dioxide

(*N,N*-Diphenylamino-4-sulfonsäure) (**46**) wurde kommerziell erworben.

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

##### AAV1: Darstellung der substituierten *N,N*-Diphenylamine

###### *Variante A:*

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 24 mmol Phenylamin in 40 mL Toluol mit 2.7 g Natrium-*tert.*-butylat versetzt. Nach Zugabe von 20 mmol Phenylbromid, 92 mg (0.1 mmol) Tris-(dibenzyliden-aceton)dipalladium(0) sowie 119 mg (0.4 mmol) 2-(Di-*tert.*-butylphosphino)bi-phenyl wird für 2 h bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen und wäscht das Reaktionsgemisch mit 10%iger wäßriger Zitronensäurelösung und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Diese wird am Rotationsverdampfer eingengt und das so erhaltene Rohprodukt über Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel adsorptiv filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das gewünschte Diphenylamin.

###### *Variante B:*

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 24 mmol Phenylamin in 40 mL Toluol mit 3.8 g Natrium-*tert.*-butylat versetzt. Nach Zugabe von 20 mmol Phenylbromid, 276 mg (0.3 mmol) Tris-(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) sowie 250 mg (0.46 mmol) Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen wird für 24h bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen, wäscht das Reaktionsgemisch mit 10%iger wäßriger Zitronensäurelösung und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Diese wird am Rotationsverdampfer eingengt und das so erhaltene Rohprodukt über Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel adsorptiv filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das gewünschte Diphenylamin.

AAV2: Darstellung der Farbstoffe aus den Bromiden

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgasatmosphäre wird 7.5 mmol *N,N*-Diarylamin in 40 mL Toluol bei -10 °C durch Zugabe von 4.5 mL *n*Butyllithium (1.6N in Hexan) innerhalb von 90 min zum entsprechenden Amid umgesetzt. Nach Zugabe von 137 mg (0.15 mmol) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0), 455 mg (1.5 mmol) Tris(*o*-tolyl-)phosphin sowie 1 g (3.74 mmol) 3,7-Dibromdibenzothiophen-5,5-dioxid (**15**) wird für 4 d bei 70 °C gerührt. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen und wäscht das Reaktionsgemisch mit 10%iger wäßriger Zitronensäurelösung. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das erhaltene Rohprodukt wird wie unten angegeben mittels Blitzchromatographie gereinigt.

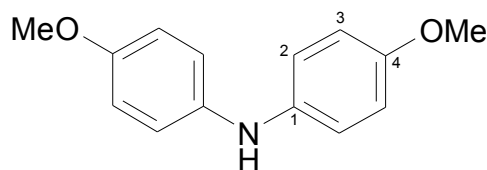
AAV3: Darstellung der Farbstoffe aus den Iodiden

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgasatmosphäre werden 1 g (2.14 mmol) 3,7-Diioddibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**18**), 4.28 mmol *N,N*-Diarylamin und 167 mg (0.64 mmol) 18-Krone-6 in 25 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und mit 2.37 g (17.03 mmol) Kaliumcarbonat sowie 668 mg (10.58 mmol) Kupferbronze versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß für 24 h gerührt. Die Mischung wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), gereinigt.

AAV4: Abspalten der THP-Schutzgruppe

In 8 mL Dichlormethan wird 0.5 mmol des THP-ethers gelöst und die Lösung mit 2 mL konz. Salzsäure für 4 h am Rückfluß gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und mit 10 mL 5N Natronlauge versetzt. Der ausfallende rote Niederschlag wird isoliert, mit 15 mL 2N Salzsäure aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel mit Ethylacetat als Lösungsmittel adsorptiv filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.



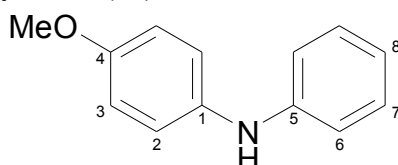
**N,N-Bis-(4-methoxyphenyl)amin (36)**

Nach AAV1, Variante A, werden 2.96 g *p*-Anisidin (**25**) mit 3.74 g *p*-Bromanisol (**22**) umgesetzt. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung, SC (Toluol/SiO<sub>2</sub>), 4.17 g (18.2 mmol, 91 %) eines aus Ethanol umkristallisierten farblosen Feststoffs, Schmp.: 100 °C (Lit.<sup>97</sup>: 101 °C).

Gemäß AAV1, Variante B, werden 2.96 g **25** mit 3.74 g **22** umgesetzt. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung, SC (Toluol/SiO<sub>2</sub>), 2.78 g (12.13 mmol, 57.7 %) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/200.13 MHz)  $\delta$  = 6.82 (m, 8H, 2-, 3-H); 3.74 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>).

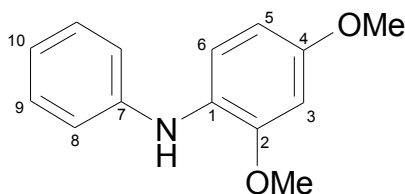
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/50.32 MHz)  $\delta$  = 154.2 (s, C-4); 137.4 (s, C-1); 119.5 (d, C-3); 114.7 (d, C-2); 55.6 (q, -OCH<sub>3</sub>).

**N-(4-Methoxyphenyl-)phenylamin (35)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 2.23 g Anilin (**24**) mit 3.74 g *p*-Bromanisol (**22**) umgesetzt. Man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub> / Toluol) und Umkristallisation aus Methanol 3.6 g (18.4 mmol, 92 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp.: 105 °C (Lit.<sup>98</sup>: 106-107 °C).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/200.13 MHz)  $\delta$  = 7.22 – 7.13 (m, 2H, C-7); 7.08 – 6.73 (m, 7H, 2-, 3-, 6-, 8-H); 3.83 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>).

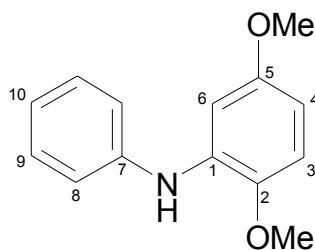
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/50.62 MHz)  $\delta$  = 155.3 (s, C-4); 145.1 (s, C-5); 135.7 (s, C-1); 129.3 (d, C-7); 122.1 (d, C-2); 119.5 (d, C-8); 115.6 (d, C-6); 114.7 (d, C-3); 55.4 (q, -OCH<sub>3</sub>).

**N-(2,4-Dimethoxyphenyl)-phenylamin (37)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 3.67 g 2,4-Dimethoxyanilin (**28**) mit 3.13 g Brombenzol (**23**) umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), 3.71 g (16.2 mmol, 81 %) farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.34 (m, 3H, 9-,10-H); 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.7 Hz, 2H, 8-H); 6.96 (m, 6-H); 6.65 (s, 3-H); 6.56 (m, 5-H); 5.76 (s, -NH); 3.92 (s, *p*-OCH<sub>3</sub>); 3.90 (s, *o*-OCH<sub>3</sub>).

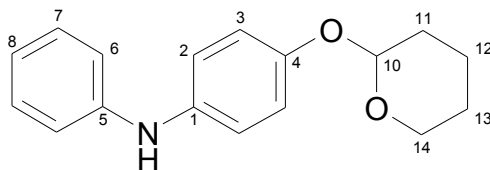
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 155.0 (s, C-4); 151.0 (s, C-2); 144.6 (s, C-7); 129.1 (d, C-9); 125.6 (s, C-1); 119.9 (d, C-10); 118.9 (d, C-8); 116.3 (d, C-6); 103.7 (d, C-5); 99.4 (d, C-3); 55.5 (q, *o,p*-OCH<sub>3</sub>).

**N-(2,5-Dimethoxyphenyl)-phenylamin (38)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 3.67 g 2,5-Dimethoxyanilin (**29**) mit 3.13 g Brombenzol (**23**) umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/ SiO<sub>2</sub>) 4.00 g (17.5 mmol, 87.2 %) farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.41 (m, 2H, 9-H); 7.29 (d, 2H, 8-H); 7.09 (m, 10-H); 7.06 (s, 6-H); 6.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 8.7 Hz, 4-H); 6.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.7 Hz, 3-H); 6.26 (s, -NH); 3.94 (s, 3H, *m*-OCH<sub>3</sub>); 3.84 (s, 3H, *o*-OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 154.1 (s, C-5); 142.5 (s, C-2); 142.1 (s, C-7); 134.0 (s, C-1); 129.2 (d, C-9); 121.4 (d, C-10); 119.0 (d, C-8); 111.1 (d, C-3); 102.8 (d, C-4); 101.5 (d, C-5); 56.1 (q, *o*-OCH<sub>3</sub>); 55.5 (q, *m*-OCH<sub>3</sub>).

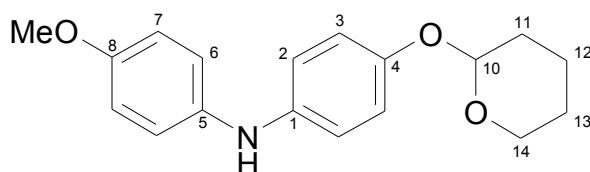
**N-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-anilin (32)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 2.23 g Anilin (**24**) mit 5.12 g 4-(Tetrahydropyranyloxy)-brombenzol (**21a**) umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), 4.96 g (18.4 mmol, 92 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp.: 89 °C.

Gemäß AAV1, Variante B, wird 2.23 g **24** mit 5.12 g **21a** umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), 2.21 g (8.2 mmol, 41.0 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp.: 89 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.22 – 7.13 (m, 2H, C-7); 7.08 – 6.73 (m, 7H, 2-, 3-, 6-, 8-H); 5.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 3.3 Hz, 2H, 10-H, -NH); 3.98 – 3.92 und 3.63 – 3.58 (m, 2H, 14-H); 2.04 – 1.90 (m, 4H, 11-H); 1.88-1.53 (m, 8H, 12-,13-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 152.4 (s, C-4); 144.8 (s, C-5); 136.8 (s, C-1); 129.3 (d, C-7); 121.4 (d, C-2); 119.7 (d, C-8); 117.6 (d, C-6); 116.0 (d, C-3); 97.1 (d, C-10); 62.1 (t, C-14); 30.4 (t, C-11); 25.2 (t, C-12); 18.9 (t, C-13).

**N-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-p-anisidin (33)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 2.61 g *p*-Anisidin (**25**) mit 5.12 g 4-(Tetrahydropyranyloxy)-brombenzol (**21a**) umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), 5.49 g (18.4 mmol, 92.0 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 67 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 6.99-6.96 (m, 4H, 2-, 3-H); 6.89 (m, 2H, 6-H); 6.83 (m, 2H, 7-H); 5.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 3.2 Hz, 10-H); 4.01-3.94 und 3.64-3.60 (m, 2H, 14-H); 3.79 (s, -OCH<sub>3</sub>); 2.02-1.97 (m, 4H, 11-H); 1.90-1.59 (m, 8H, 12-,13-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 154.3 (s, C-8); 151.3 (s, C-4); 139.0 (s, C-5); 137.5 (s, C-1); 120.0 (d, C-2); 118.8 (d, C-7); 117.8 (d, C-3); 114.7 (d, C-6); 97.2 (d, C-10); 62.1 (t, C-14); 55.6 (q,  $-\text{OCH}_3$ ); 30.4 (t, C-11); 25.2 (t, C-13); 18.9 (t, C-12).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 299 (8)  $\text{M}^+$ ; 215 (100)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ; 200 (95)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2+\text{H}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) [nm] = 284 (4.13) [Trichlormethan]; 284 (4.29) [Acetonitril].

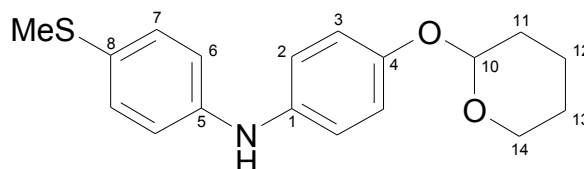
**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3363 (m), 3342(w), 3058, (w), 3035 (w), 2970 (w), 2948 (m), 2942(m), 2931(w), 2882 (w), 2850 (w), 2831 (w), 1514 (vs), 1499 (s), 1464 (m), 1440 (m), 1325 (m), 1297 (m), 1247 (s), 1223 (s), 1201 (s), 1180 (m), 1124 (m), 1104 (s), 1044 (m), 1036 (m), 966 (s), 921 (s), 868 (m), 823 (s), 811 (m), 513 (m).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$  (299.36):**

ber.: C 72.22 H 7.07 N 4.68

gef.: C 72.46 H 7.14 N 4.95

**N-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-p-methylmercaptoanilin (34)**



Gemäß AAV1, Variante A, wird 3.34 g 4-(Methylmercapto)anilin (**26**) mit 5.12 g **21a** umgesetzt. Nach SC (Dichlormethan/ $\text{SiO}_2$ ), 4.95 g (16.5 mmol, 82.1 %) einer farblosen, knapp oberhalb Raumtemp. schmelzenden Substanz, die sich bei Luftzutritt rasch rot verfärbt.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 7.21 – 6.75 (m, 8H, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.35 (t,  $^3J_{10,11}$  = 3.2 Hz, 10-H); 3.93 – 3.89 und 3.60 – 3.56 (m, 2H, 14-H); 2.41 (s,  $-\text{SCH}_3$ ); 2.11 – 2.06 (m, 4H, 11-H); 1.95 – 1.79 (m, 4H, 13-H) 1.68 – 1.56 (m, 4H, 12-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 154.1 (s, C-8); 144.5 (s, C-5); 137.8 (s, C-1); 130.9 (d, C-7); 126.6 (s, C-8); 121.2 (d, C-2); 118.3 (d, C-3); 116.9 (d, C-7); 96.4 (d, C-10); 62.3 (t, C-14); 29.9 (t, C-11); 24.7 (t, C-12); 18.4 (t, C-13), 16.9 (q,  $-\text{SCH}_3$ ).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 315 (4)  $M^+$ , 231 (100)  $M-C_5H_8O$ ; 216 (98)  $M-C_5H_8O_2$ ;

**UV/Vis**  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 298 (4.21) [Trichlormethan].

**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3342 (b), 2941 (m); 2917 (m), 2869 (m), 2848 (m), 1593 (m), 1501 (vs), 1487 (vs), 1438 (m), 1314 (m), 1279 (m), 1225 (vs), 1200 (s), 1180 (s), 1125 (m), 1106 (s), 1072 (m), 1035 (s), 1021 (s), 963 (s), 918 (s), 870 (m), 814 (s).

**Elementaranalyse  $C_{18}H_{21}NO_2S$  (315.42 g/mol):**

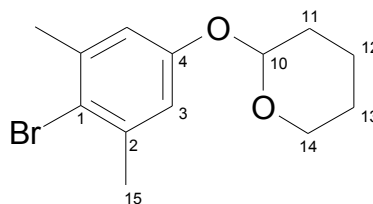
ber.: C 68.54 H 6.71 N 4.45

gef.: C 68.85 H 6.60 N 3.82

#### ***N*-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*N*',*N*'-diethyl-*p*-phenylendiamin (39)**

Gemäß AAV1, Variante A, wird 3.94 g *N*',*N*'-Diethyl-*p*-phenylendiamin (**30**) mit 5.12 g **21a** umgesetzt. Durch Luftzutritt bei der Aufarbeitung verfärbt sich das Reaktionsgemisch tiefblau. Es konnte kein Produkt isoliert werden. Aufgrund der hohen Oxidationslabilität wurde auf weitere Syntheseveruche verzichtet.

#### **2,6-Dimethyl-4-(tetrahydropyranyloxy)-brombenzol (21b)**



10.56 g (52.5 mmol) 3,5-Dimethyl-4-bromphenol (**20b**) werden mit 49 mL Dihydropyran unter Zugabe von 1.32g Pyridinium-*p*-tololsulfonat für 14 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird mit etwa 80 mL Diethylether verdünnt und mit 15 %iger Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), gereinigt. Man erhält 11.1 g (38.9 mmol, 74 %) eine farblosen Öls, welches nicht unzersetzt destillierbar ist.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 6.88 (s, 2H, 3-H); 5.44 (t,  $^3J_{10,11} = 3.3\text{ Hz}$ , 10-H); 3.98 – 3.92 und 3.68 – 3.65 (m, 2H, 14-H); 2.44 (s, 6H, 15-H); 2.08 – 2.01 (m, 2H, 11-H); 1.91 – 1.89 (m, 2H, 13-H); 1.79 – 1.63 (m, 2H, 12-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 155.7 (s, C-4); 139.2 (s, C-2); 119.6 (s, C-1); 116.6 (d, C-3); 96.5 (d, C-10); 62.1 (t, C-14); 30.9 (t, C-11); 25.4 (t, C-13); 24.2 (q, C-15); 18.9 (t, C-12).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 284 (>1)  $\text{M}^+$ , 200 (100)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , 121 (100)  $\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})-\text{Br}$ , 91 (34)  $\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})-\text{Br}-2(\text{CH}_3)$ .

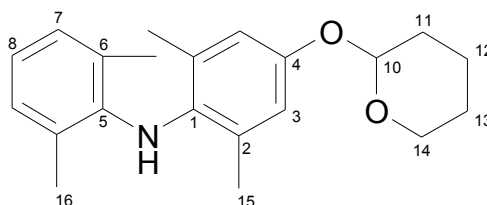
**GC/MS** ( $t_{\text{R}} = 17.59$ ):  $m/z$  (%) = 284 (3)  $\text{M}^+$ , 200 (100)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , 121 (41)  $\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})-\text{Br}$ , 91 (32)  $\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})-\text{Br}-2(\text{CH}_3)$ .

**Elementaranalyse  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$  (285.18):**

ber.: C 54.75 H 6.01

gef.: C 55.02 H 6.05

**N-(2,6-Dimethyl-4-tetrahydropyranyloxyphenyl)-2,6-dimethylphenylamin (40)**



Gemäß AAV1, Variante A, wird 2.91 g 2,6-Dimethylanilin(**31**) mit 5.7 g **21b** umgesetzt. Nach SC (Toluol/ $\text{SiO}_2$ ), erhält man 900 mg (2.77 mmol, 13.9 %) eines nahezu farblosen Feststoffs, Schmp. 76 °C.

Gemäß AAV1, Variante B, wird 2.91 g **31** mit 5.7 g **21b** umgesetzt. Nach SC (Toluol/ $\text{SiO}_2$ ), 4.34 g (13.3 mmol, 66.7 %) eines nahezu farblosen Feststoffs, Schmp. 76 °C.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 6.97 (d,  $^3J_{7,8} = 7.4\text{ Hz}$ , 2H, 7-H); 6.77 (d,  $^3J_{8,7} = 7.4\text{ Hz}$ , 8-H); 6.78 (s, 2H, 3-H); 5.40 (t,  $^3J_{10,11} = 3.3\text{ Hz}$ , 10-H); 4.02 – 3.97 und 3.68 – 3.64

(m, 2H, 14-H); 2.07 (s, 6H, 16-H); 2.02 (s, 6H, 15-H); 1.91 – 1.87 (m, 2H, 11-H); 1.77 – 1.59 (m, 4H, 12-,13-H);

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 152.6 (s, C-4); 142.6 (s, C-5); 135.7 (s, C-1); 133.2 (s, C-6); 129.0 (d, C-8); 128.9 (d, C-7); 127.0 (s, C-2); 120.1 (d, C-); 116.4 (d, C-3); 96.7 (d, C-10); 62.0 (t, C-14); 30.6 (t, C-11); 25.2 (t, C-13); 19.4 (q, C-16); 19.2 (q, C-16); 19.0 (t, C-12).

**MS(EI):**  $m/z$  (%) = 325 (4)  $\text{M}^+$ ; 241 (100)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ; 224 (16)  $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ ; 122 (38)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3^+$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 274 (4.32) [Trichlormethan].

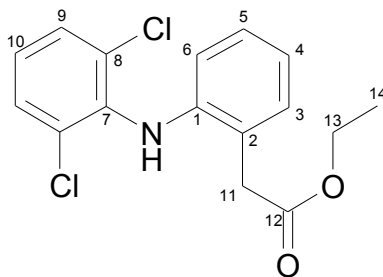
**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3383 (m), 3042 (w), 2969 (m), 2943 (m), 2919 (m), 2848 (m), 1594 (m), 1495(s), 1469 (vs), 1437 (s) 1391 (m), 1376 (m) 1350 (w), 1316 (w) 1294 (m), 1269 (vs), 1241 (m), 1206 (m), 1147 (vs), 1103 (m), 1076 (s), 1063 (s), 1031 (vs), 903 (m), 854 (m), 757 (s).

#### Elementaranalyse $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (325.45)

ber.: C 77.50 H 8.36 N 4.30

gef.: C 77.54 H 8.44 N 4.05

#### Diclofenac-ethylester([2-(2,6-Dichlorphenylamino)-phenyl]-acetessigsäureethylester) (42)



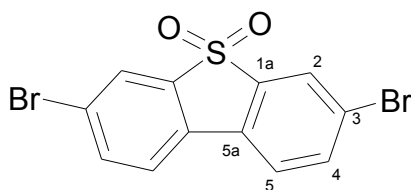
10.2 g (33.3 mmol) Diclofenac-Natriumsalz (**41**) werden in 100 mL Trichlormethan mit 20 mL Ethanol und 8 mL Schwefelsäure (96%ig) versetzt und am Wasserabscheider für 6 h unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung werden 50 mL Wasser zugefügt und das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. SC (Pentan:Ether 3:1/SiO<sub>2</sub>). Ausbeute 7.5 g (25.1 mmol, 75.3 %) weiße Kristalle, Schmp.: 52 °C (Lit.<sup>73</sup>: 50 – 52 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/ 200.13 MHz)**  $\delta$  = 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.0 Hz, 2H, 9-H); 7.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.1 Hz, 3-H); 7.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 6-H); 7.01 – 6.92 (m, 3H, 4-, 5-H, -NH); 6.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>10,9</sub> = 7.9 Hz, 10-H); 4.21 (q, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 7.1 Hz, 2H, 13-H); 3.82 (s, 2H, 11-H); 1.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>14,13</sub> = 7.1 Hz, 3H, 14-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/50.32 MHz)**  $\delta$  = 172.3 (s, C-12); 142.7 (s, C-7); 137.8 (s, C-1); 130.8 (d, C-9); 129.5 (s, C-8); 128.8 (d, C-5); 127.9 (d, C-3); 124.4 (s, C-2); 124.0 (d, C-10); 122.0 (d, C-4); 118.2 (d, C-6); 61.3 (t, C-13); 38.7 (t, C-11), 14.2 (q, C-14).

### 3,7-Dibromdibenzothiophen-*S,S*-dioxid (15)

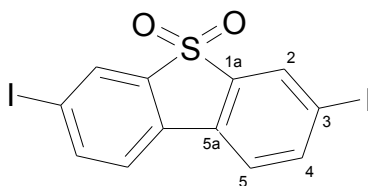


Analog einer Vorschrift von SIRRINGHAUS et al.<sup>67</sup> werden 8.64 g (40 mmol) Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**14**)<sup>99</sup> in 300 mL konz. Schwefelsäure gelöst und mit 13.2 g (46 mmol) Dibromisocyanursäure<sup>100</sup> versetzt. Nach 17 h Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, der entstandene Niederschlag abgetrennt, getrocknet und aus Chlorbenzol mehrfach umkristallisiert. Weiße Kristalle, 10.43 g (27.9 mmol, 70 %, Lit.<sup>67</sup>: 57 %), Schmp.: 290 °C (Lit.: 288 – 290 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d<sub>6</sub>]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 8.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.6 Hz 2H, 2-H); 8.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8.3 Hz, 2H, 5-H); 8.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,2</sub> = 1.7 Hz 2H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d<sub>6</sub>]/50.32 MHz)**  $\delta$  = 138.5 (s, C-1a); 137.8 (d, C-4); 129.4 (s, C-5a); 125.3 (d, C-2); 124.3 (s, C-3); 125.05 (s, C-5).



**3,7-Diioddibenzothiophen-*S,S*-dioxid (18)**

2.16 g (10 mmol) Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**14**)<sup>99</sup> wird in 50 mL konz. Schwefelsäure gelöst und mit 4.5 g (20 mmol) *N*-Iodsuccinimid versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und der ausfallende Feststoff abgetrennt. Das Rohprodukt wird getrocknet und mehrfach aus Chlorbenzol umkristallisiert. Weiße Kristalle, 2.50 g (5.34 mmol, 53.4 %), Schmp.: 298 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/400.13 MHz)**  $\delta$  = 8.41(d,  $^4J_{2,4}$  = 1.5 Hz 2H, 2-H); 8.17 (dd,  $^3J_{4,5}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{4,2}$  = 1.5 Hz 2H, 4-H); 7.97(d,  $^3J_{5,4}$  = 8.1 Hz, 2H, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 143.2 (d, C-4); 137.7 (s, C-1a); 130.3 (d, C-2); 129.7 (s, C-5a); 124.6 (d, C-5); 97.3 (s, C-3).

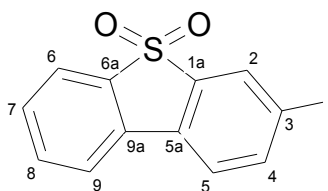
**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 468(100) M<sup>+</sup>.

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 298 (4.33), 312 (4.44), 340 (3.79) [Trichlormethan]; 298 (4.36), 310 (4.41), 342 (3.80) [DMSO].

**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3083 (w), 2956 (w), 1939 (w), 1575 (w), 1450 (m), 1381 (m), 1229 (s), 1165 (s), 1145 (s), 1082 (m), 1053 (s), 880 (s), 701 (m), 643 (m), 568 (vs).

**Elementaranalyse C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (468.05):**

ber.:	C	30.66	H	1.29	S	6.82
gef.:	C	30.87	H	1.30	S	6.81

**3-Ioddibenzothiophen-*S,S*-dioxid (19)**

Zu 2.12 g (9.8 mmol) Dibenzothiophen-*S,S*-dioxid<sup>99</sup> in 80mL 30%iger Essigsäure wird 2.5 g (10 mmol) Iod und 680 mg (3 mmol) Periodsäure zugegeben und im Anschluss 5 mL konz. Schwefelsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 70 °C gerührt. Nach 12 h ist kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr erkennbar. Zur Aufarbeitung wird wässrige Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches zugetropft und der ausgefallene Niederschlag isoliert und getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>), werden 630 mg (1.8 mmol, 18.8 %) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten, Schmp.: 221 °C. Nicht umgesetztes Edukt (1.25 g, 5.8 mmol) wird zurückgewonnen.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 8.12(d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,4</sub> = 1.5 Hz, 2-H); 7.95 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>4,2</sub> = 1.5 Hz, 4-H); 7.80(d, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 7.6 Hz, 6-H); 7.76(d, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 7.6 Hz, 9-H); 7.64 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>8,7</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>8,6</sub> = 1.2 Hz, 8-H); 7.56(td, <sup>3</sup>*J*<sub>7,8</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>7,9</sub> = 1.2 Hz, 7-H); 7.51(d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.1 Hz, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 142.7 (d, C-4); 139.1 (s, C-1a); 137.0 (s, C-6a); 134.1(d, C-6); 131.1 (d, C-2); 130.9 (d, C-7); 130.7 (s, C-5a, -9a); 123.0 (d, C-5); 122.3 (d, C-9); 121.6 (d, C-8); 95.0 (s, C-3).

**MS(EI)** *m/z* (%) = 342(100) M<sup>+</sup>.

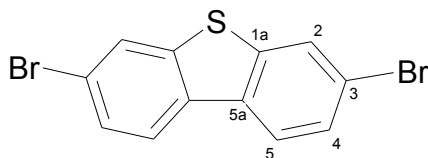
**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 280 (3.93), 288 (4.07), 300 (4.12), 324 (3.39) [1,4-Dioxan]; 278 (3.89), 288 (4.06), 302 (4.11), 328 (3.38) [Trichlormethan]; 280 (3.93), 286 (4.05), 298 (4.10), 326 (3.39) [Acetonitril]; 282 (4.07), 290 (4.17), 302 (4.18), 328 (3.66) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3070 (w), 3055 (w), 2926 (w), 1456(w), 1435(m), 1364 (w), 1297 (s), 1281 (m), 1157 (s), 1147 (s), 1120 (m), 1078 (m), 1062 (m), 1051 (m), 834 (s), 769 (s), 747 (m), 708 (m), 703 (m), 582 (s), 569 (s), 545 (m), 466(w) 418 (m), 400 (w).

**Elementaranalyse C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>IO<sub>2</sub>S (342.15):**

ber.: C 42.13 H 2.06 S 9.37

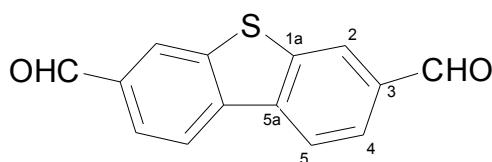
gef.: C 42.16 H 2.08 S 9.39

**3,7-Dibromdibenzothiophen (16)**

Nach SIRRINGHAUS et al.<sup>67</sup> wird eine Suspension von 5 g (13.4 mmol) 3,7-Dibromdibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**15**) in 110 mL Diethylether unter Rühren portionsweise mit 2.5 g (65 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt, sodass die Reaktion am Rückfluss gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird für weitere 2 h am Rückfluss gerührt. Unter Eiskühlung erfolgt dann die vorsichtige Zugabe von 10 mL Wasser sowie 14 mL konz. Salzsäure. Das Reaktionsgemisch wird mit 250 mL Diethylether aufgenommen und nacheinander mit 2N Salzsäure, Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Trichlormethan umkristallisiert. Farblose Kristalle 2.7 g (7.9 mmol, 58.9 %, Lit.<sup>67</sup>: 59 %), Schmp.: 168 °C (Lit.<sup>67</sup>: 169-170 °C).

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-[d<sub>6</sub>]/200.13 MHz)**  $\delta$  = 8.35 (d,  $^4J_{2,4}$  = 1.8 Hz, 2H, 2-H); 8.32 (d,  $^3J_{5,4}$  = 8.5 Hz, 2H, 5-H); 7.67 (dd,  $^3J_{4,5}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{4,2}$  = 1.8 Hz, 2H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-[d<sub>6</sub>]/50.62 MHz)**  $\delta$  = 140.8 (s, C-1a); 133.5 (d, C-2); 128.2 (s, C-3); 125.8 (d, C-4); 124.9 (d, C-5); 120.4 (s, C-5a).

**3,7-Diformyldibenzothiophen (17)**

Unter Feuchtigkeitsausschluß wird bei - 75 °C 12 mmol *tert.*-Butyllithium (1.6N in Pentan) zu einer Lösung von 1 g (2.92 mmol) 3,7-Dibromdibenzothiophen (**16**) in 75 mL abs. THF getropft und für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 5.8 mmol DMF wird für

1 h bei - 75 °C gerührt. Man läßt auf - 45 °C auftauen und hydrolysiert mit 2N Salzsäure. Man versetzt mit etwa 30 mL Diethylether trennt die org. Phase ab und extrahiert die wässrige Phase mehrfach mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäurethylester umkristallisiert. Man erhält 615 mg (2.56 mmol, 88 %) eines schwach gelben Feststoffs, Schmp.: 208 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/400.13 MHz)**  $\delta$  = 10.17(s, 2H, -CHO); 8.73(d,  $^4J_{2,4}$  = 1.1 Hz 2H, 2-H); 8.70(d,  $^3J_{5,4}$  = 8.2 Hz, 2H, 5-H); 8.07 (dd,  $^3J_{4,5}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{4,2}$  = 1.3 Hz 2H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/100.62 MHz)**  $\delta$  = 192.6 (d, -CHO); 141.1 (s, C-1a); 138.6 (s, C-5a); 135.5 (s, C-3); 126.0 (d, C-2); 125.1 (d, C-4); 123.8 (d, C-5).

**MS(EI)** m/z (%) = 240 (100) M<sup>+</sup>, 211 (52) M-CHO, 183(28) M-2CHO+H, 139 (36) .

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 296 (4.20), 314 (4.37), 324 (4.44), 366 (3.44) [Trichlormethan].

**FT-IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3348 (w), 3065 (w), 2972 (w), 2844 (w), 2750 (w), 1684 (vs), 1583 (s), 1423 (m), 1385 (s), 1326 (s), 1188 (vs) 1140 (m), 898 (s), 810 (vs), 687 (s) 649 (m) 532(m).

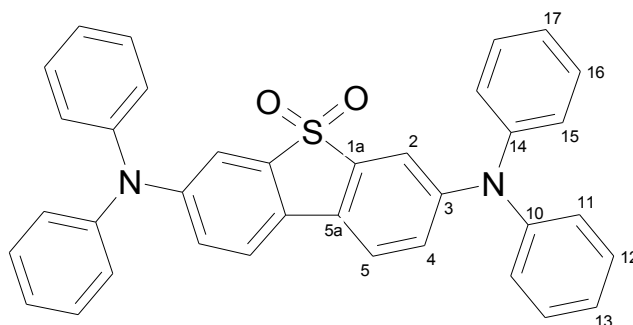
**Elementaranalyse C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S (240.28):**

ber.: C 69.98 H 3.36 S 13.34

gef.: C 69.80 H 3.30 S n.best.

Im Falle von *N,N'*-Bis-(2,4-Dimethoxyphenyl)-*N,N'*-diphenyl-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (37), *N,N'*-Bis-(2,5-Dimethoxyphenyl)-*N,N'*-diphenyl-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (38) und *N,N'*-Bis-(2,6-Dimethyl-4-methoxyphenyl)-*N,N'*-diphenyl-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (40) konnte gemäß AAV2 auch nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 12 d kein Produkt isoliert werden

**3,7-Bis(diphenylamino)dibenzothiophen-*S,S*-dioxid (*N,N,N',N'*-Tetraphenyl-  
dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin) (46)**



Gemäß AAV2 wird 1.27 g (7.5 mmol) *N,N*-Diphenylamin (**44**) umgesetzt. Durch chromatographische Reinigung, SC (Toluol/SiO<sub>2</sub>) erhält man 520 mg, (25.2 %) eines gelben Feststoffs.

Gemäß AAV3 wurden aus 1.27 g (7.5 mmol) **44** 200 mg (9.6 %) **46** erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.5 Hz, 2H, 5-H); 7.37 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,4</sub> = 2.2 Hz, 2H, 2-H); 7.33-7.29 (m, 8H, 12-H); 7.18 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>4,2</sub> = 2.2 Hz, 2H, 4-H); 7.14-7.11 (m, 12 H, 11-,13-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 149.1 (s, C-1a); 146.4 (s, C-10); 138.7 (s, C-3); 129.8 (d, C-12); 126.0 (d, C-4); 125.5 (d, C-11); 124.5 (d, C-13); 124.1 (s, C-5a); 121.4 (d, C-5); 114.3 (d, C-2).

**MS(EI)** *m/z* (%) = 550 (100) M<sup>+</sup>.

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 374 (4.59), 414 sh (4.19) [1,4-Dioxan]; 378 (4.61), 422 sh (4.15) [Trichlormethan]; 372 (4.56), 422 sh (4.07) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3031 (w), 3006 (w), 1589 (vs), 1488 (vs), 1470 (vs), 1453 (s), 1427 (m), 1329 (m), 1310 (vs), 1302 (vs), 1263 (vs), 1188 (m), 1146(s), 1139 (m), 1075 (m), 825 (w), 760 (m), 753 (m), 696 (s), 576 (m), 570 (m), 502 (m).

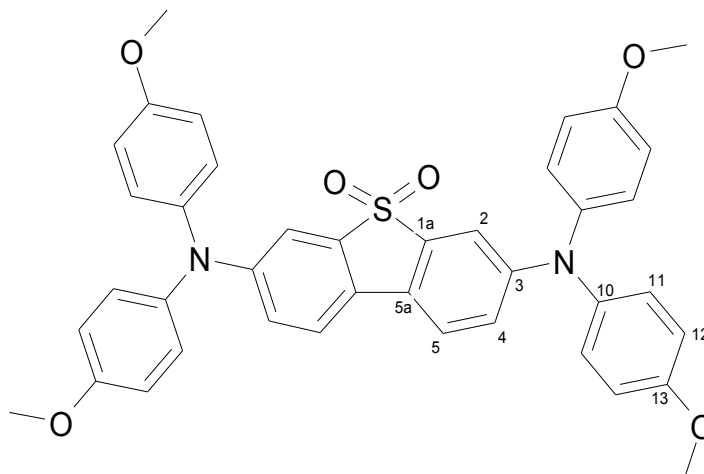
**Elementaranalyse C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (550.68):**

ber.:	C 78.52	H 4.76	N 5.09	S 5.82
gef.:	C 77.79	H 4.86	N 5.19	S 5.46

**C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S · 0.25 H<sub>2</sub>O (555.18):**

ber.: C 77.88 H 4.81 N 5.04 S 5.77

gef.: C 77.79 H 4.86 N 5.19 S 5.46

**3,7-Bis-(di(4-methoxyphenyl)amino-)dibenzothiophen-*S,S*-dioxid (*N,N,N',N'*-Tetra-(4-methoxyphenyl)-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin) (50)**

Gemäß AAV2 wird 1.72 g (7.5 mmol) Di-(4-Methoxyphenyl)-amin (**36**) umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch, SC (Diethylether:Pentan3:1/SiO<sub>2</sub>), dabei wurde das Rohprodukt präadsorbiert aufgetragen. Man erhält nach der Umkristallisation aus Methanol 930 mg (1.4 mmol, 37 %) eines gelben Feststoffs, Schmp. 306 °C.

Gemäß AAV3 wird 1.72 g (7.5 mmol) **36** umgesetzt. Es konnte jedoch auf diesem Wege kein Produkt erhalten werden.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)** δ = 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8.5 Hz, 2H, 5-H); 7.19 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 2.3 Hz, 2H, 2-H); 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 9 Hz, 8H, 11-H); 7.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,2</sub> = 2.3 Hz, 2H, 4-H); 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>12,11</sub> = 9 Hz, 8H, 12-H); 3.81 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)** δ = 156.8 (s, C-1a); 149.6 (s, C-13); 139.4 (s, C-3); 138.4 (s, C-10); 127.4 (d, C-12); 123.2 (d, C-4); 122.7 (s, C-5a); 120.9 (d, C-5); 115.1 (d, C-11); 111.4 (d, C-2); 55.5 (q, -OCH<sub>3</sub>).

**MS(FAB/NBA)** *m/z* (%) = 671 (88) M+H, 307 (24) PhNHC<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S, 176 (22) NBA+Na, 154 (100) NBA+H, 136 (66).

**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 378 (4.57), 426 sh (4.08) [1,4-Dioxan]; 380 (4.58), 434 sh (4.04) [Chloroform]; 374 (4.59), 436 sh (4.01) [Ethanol]; 372 (4.54), 436 sh (3.94) [DMSO].

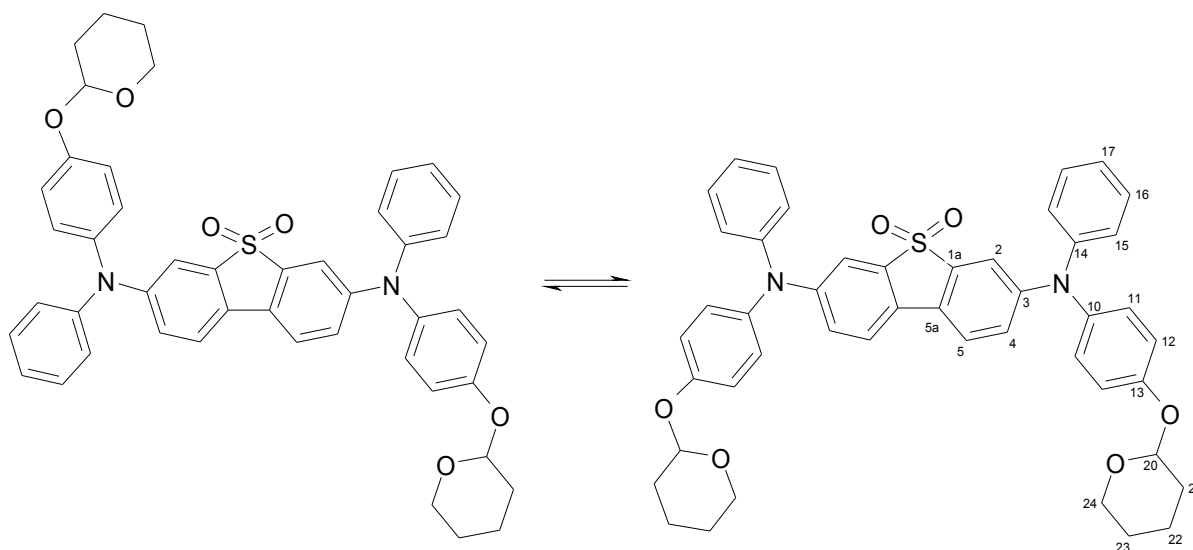
**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3039 (w), 2932 (w), 2836 (w), 1601 (m), 1508 (vs), 1463 (s), 1443 (m), 1427 (m), 1328 (m), 1306 (s), 1273 (m), 1263 (m), 1241 (vs), 1181 (m), 1168 (m), 1150 (m), 1139 (w), 1032 (m), 822 (w), 578 (w), 566 (w).

**Elementaranalyse** C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (670.77 g/mol):

ber.: C 71.62 H 5.11 N 4.17 S 4.78

gef.: C 71.04 H 5.25 N 3.99 S 4.59

**3,7-Bis-[N-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-phenylamino]-dibenzothiophen-S,S-dioxid  
(*N,N'*-Bis-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*N,N'*-diphenyl-dibenzothiophen-S,S-dioxid-3,7-diamin) (47)**



Gemäß AAV2 wird 2.02 g (7.5 mmol) (4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-anilin(**32**) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan:Essigsäureethylester 10:1/SiO<sub>2</sub>). Man erhält 1.05 g, (1.4 mmol, 37.3 %) eines gelben, zur Filmbildung neigenden Feststoffs, Schmp.: 147 °C.

Gemäß AAV3 wird 2.02 (7.5 mmol) **32** umgesetzt. Es konnte jedoch auf diesem Wege kein Produkt erhalten werden.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 7.38 (d,  $^3J_{4,5}$  = 8.5 Hz, 2H, 5-H); 7.31-7.27 (m, 6H, 2-, 16-H); 7.14-7.01 (m, 14H, 4-, 11-, 12-, 15-H); 6.80 (m, 2H, 2-H); 5.35 (m, 2H, 20-H); 3.98-3.85 und 3.68-3.50 (m, 4H, 24-H); 1.90-1.82 (m, 4H, 21-H); 1.81-1.48 (m, 8H, 22-, 23-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 154.6 (s, C-13); 149.3 (s, C-1a); 146.5 (s, C-14); 139.9 (s, C-3); 138.5 (s, C-10); 129.6 (d, C-16); 127.7 (d, C-12); 124.9 (d, C-17); 124.6 (s, C-5a); 124.5 (d, C-15); 124.0 (d, C-4); 121.2 (d, C-5); 117.7 (d, C-11); 113.2 (d, C-2); 96.6 (d, C-20); 62.2 (t, C-24); 30.4 (t, C-21); 25.2 (t, C-23); 18.8 (t, C-22).

*Die NMR-Spektroskopie löst bei Raumtemp. beide Rotamere auf, die Rotationsbarriere wurde nicht bestimmt. Man erhält so für die peripheren aromatischen und aliphatischen Atome der Diphenylaminofunktionalitäten doppelte Signalsätze. Diese sind nur im  $^{13}\text{C}$  NMR ausreichend gut auf zu lösen. Da die Differenzen sich üblicherweise im Bereich von 0.1 - 0.2 ppm bewegen, wurde auf eine differenzierte Zuordnung für beide Rotamere verzichtet.*

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 750 (8)  $\text{M}^+$ , 582 (100)  $\text{M}-2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})$ , 183 (34)  $\text{M}-2(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2)-2\text{Ph}-\text{SO}_2+\text{H}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 376 (4.61), 418 sh (4.18) [1,4-Dioxan]; 380 (4.61), 430 sh (4.11) [Trichlormethan]; 374 (4.64), 426 sh (4.11) [Ethanol]; 374 (4.58), 430 sh (4.05) [DMSO].

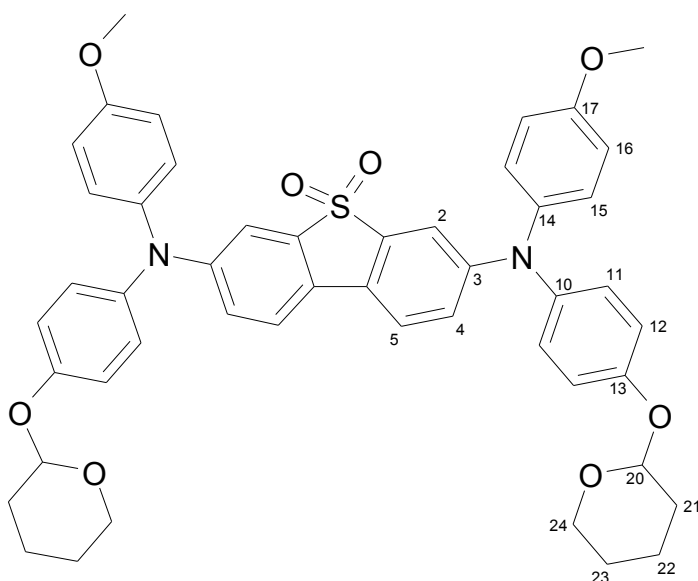
**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3039 (w), 2941 (w), 2872 (w), 2852 (w), 1608 (w), 1591 (m), 1505 (vs), 1490 (m), 1469 (s), 1455 (m), 1434 (w), 1307 (m), 1266 (m), 1236 (s), 1182 (m), 1168 (w), 1150 (m), 1123 (w), 1037 (m), 964 (m), 920 (m), 834 (w), 819 (w), 698 (w), 577 (m), 524 (w).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$  (750.90 g/mol):**

ber.:	C 73.58	H 5.64	N 3.73	S 4.27
gef.:	C 73.15	H 5.66	N 3.60	S 3.94



***N,N'*-Bis-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*N,N'*-di(4-methoxyphenyl)-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (48)**



Gemäß AAV2 wird 2.25 g (7.5 mmol) *N*-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*p*-anisidin (**33**) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan:Essigsäure-ethylester 10:1/SiO<sub>2</sub>). Man erhält 990 mg (2.6 mmol, 35 %) eines gelbroten, zur Filmbildung neigenden Feststoffs, Schmp.: 137 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 7.33-7.29 (m, 2H, 5-H); 7.21-7.18 (m, 2H, 2-H); 7.09-7.04 und 7.03-6.97 (m, 10H, 4-, 11-\*, 12-, 16-H); 6.88-6.84 (m, 4H, 15-H); 6.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, 2H, 11-H\*); 5.39 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>21,20</sub> = 3.2 Hz, 2H, 20-H); 3.99-3.86 und 3.65-3.50 (m, 4H, 24-H); 3.80 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>); 2.05-1.52 (m, 12H, 23-, 22-, 21-H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62. MHz)**  $\delta$  = 156.8 (s, C-17); 154.2 (s, C-13); 149.7 (s, C-1a); 139.4 (s, C-3); 138.3 (s, C-10); 138.3 (s, C-14); 127.6 (d, C-12); 127.4 (d, C-16); 123.2 (d, C-4); 122.8 (s, C-5a); 121.0 (d, C-5); 117.7 (d, C-11); 115.1 (d, C-15); 111.6 (d, C-2); 96.7 (d, C-20); 62.3 (t, C-24); 55.6 (q, -OCH<sub>3</sub>); 30.6 (t, C-21); 25.2 (t, C-23); 19.7 (t, C-22).

*Die NMR-Spektroskopie löst bei Raumtemp. beide Rotamere auf, die Rotationsbarriere wurde nicht bestimmt. Man erhält so für die peripheren aromatischen und aliphatischen Atome der Diphenylaminofunktionalitäten doppelte Signalsätze. Diese sind nur im <sup>13</sup>C NMR ausreichend*

gut auf zu lösen. Da die Differenzen sich üblicherweise im Bereich von 0.1 - 0.2 ppm bewegen, wurde auf eine differenzierte Zuordnung für beide Rotamere verzichtet.

**MS(FAB/NBA)**  $m/z$  (%) = 810 (12)  $M^+$ , 642 (100)  $M-2C_5H_8O$ .

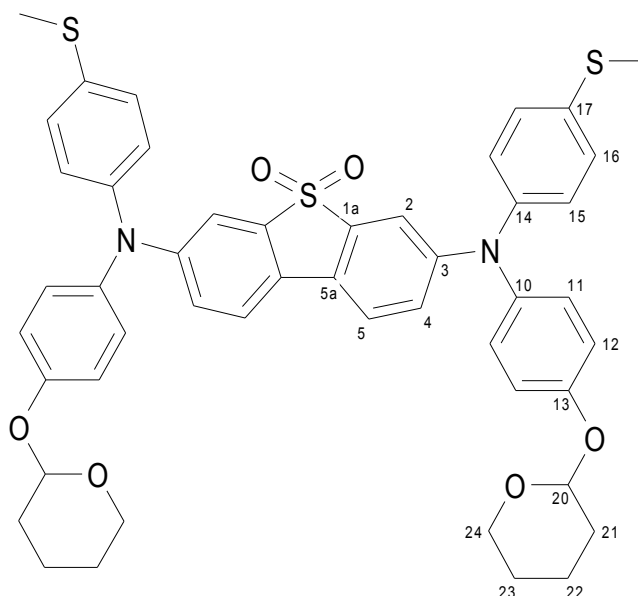
**UV/Vis**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 378 (4.46), 428 sh (3.98) [1,4-Dioxan]; 380 (4.57), 438 sh (4.02) [Trichlormethan]; 376 (4.58), 432 sh (4.00) [Ethanol]; 372 (4.55), 436 sh (3.96) [DMSO]

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3039 (w), 2932 (w), 2836 (w), 1601 (m), 1508 (vs), 1463 (s), 1443 (m), 1427 (m), 1328 (m), 1306 (s), 1273 (m), 1263 (m), 1241 (vs), 1181 (m), 1168 (m), 1150 (m), 1139 (w), 1032 (m), 822 (w), 578 (w), 566 (w).

**Elementaranalyse  $C_{48}H_{46}N_2O_8S$  (810.97):**

ber.:	C 71.09	H 5.72	N 3.45	S 3.95
gef.:	C 71.02	H 5.99	N 3.24	S 3.45

***N,N'*-Bis-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*N,N'*-di(4-methylmercaptophenyl)-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (49)**



Gemäß AAV2 wird 2.36 g (7.5 mmol) *N*-(4-Tetrahydropyranyloxyphenyl)-*p*-methylmercaptanilin (**34**) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch, SC (Dichlormethan: Essigsäureethylester 10:1/ $SiO_2$ ). Man erhält 589 mg (0.7 mmol, 18.6 %) eines gelbroten, zur Filmbildung neigenden Feststoffs, Schmp.: 137 °C.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}/400.13\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 7.36 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H, 5-H); 7.28 (dd,  $^3J$  = ,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, 4-H); 7.20 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H, 16-H); 7.13-7.00 (m, 12 Hz, 11-,12-,15-H); 6.79 (m, 2H, 2-H); 5.40 (t,  $^3J$  = 3.2 Hz, 2H, 20-H); 3.98-3.92 und 3.66-3.62 (m, 4H, 24-H); 2.48 (s, 6H,  $-\text{SCH}_3$ ); 2.02-1.51 (m, 12H, 21-, 22-, 23-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/100.62\text{ MHz}$ )**  $\delta$  = 154.6 (s, C-13); 149.1 (s, C-1a); 144.1 (s, C-17), 139.7 (s, C-3); 138.9 (s, C-14); 138.5 (s, C-10); 128.5 (d, C-16); 127.5 (d, C-12); 125.3 (d, C-15); 124.8 (d, C-4); 123.5 (s, C-5a); 121.2 (d, C-5); 117.8 (d, C-11); 112.9 (d, C-2); 96.7 (d, C-20); 62.2 (t, C-24); 30.7 (t, C-21); 25.2 (t, C-23); 19.7 (t, C-22); 16.5 (q,  $-\text{SCH}_3$ ).

*Die NMR-Spektroskopie löst bei Raumtemp. beide Rotamere auf, die Rotationsbarriere wurde nicht bestimmt. Man erhält so für die peripheren aromatischen und aliphatischen Atome der Diphenylaminofunktionalitäten doppelte Signalsätze. Diese sind nur im  $^{13}\text{C}$  NMR ausreichend gut auf zu lösen. Da die Differenzen sich üblicherweise im Bereich von 0.1 - 0.2 ppm bewegen, wurde auf eine differenzierte Zuordnung für beide Rotamere verzichtet.*

**MS(FAB)**  $m/z$  (%) = 842 (28)  $\text{M}^+$ , 674 (100)  $\text{M}-2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 382 (4.59), 428 sh (4.21) [1,4-Dioxan]; 380 (4.57), 438 sh (4.02) [Trichlormethan]; 380 (4.42), 432 sh (3.92) [Ethanol]; 380 (4.56), 434 sh (4.08) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3037 (w), 2940 (w), 2921 (w), 2869 (w), 2850 (w), 1602 (m), 1590 (m), 1505 (vs), 1491 (s), 1464 (s), 1436 (m), 1308 (s), 1272 (m), 1263 (m), 1233 (s), 1201 (s), 1181 (w), 1168 (w), 1150 (m), 1122 (m), 1110 (w), 1096 (w), 1075 (w), 1049 (w), 1036 (m), 1022 (w), 1014 (w), 963 (m), 919 (m), 822 (m), 580 (w).

**Elementaranalyse  $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$  (843.07 g/mol):**

ber.: C 68.38 H 5.50 N 3.32 S 11.41

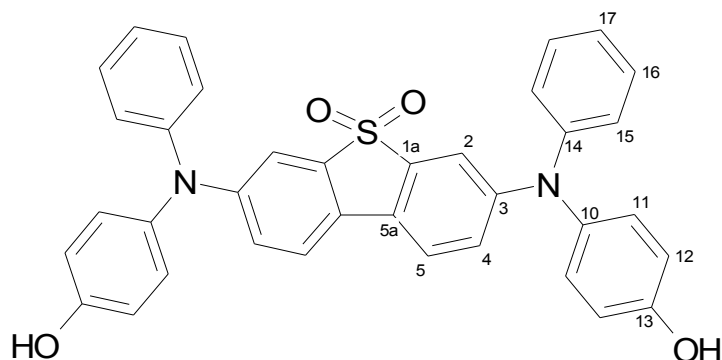
gef.: C 68.18 H 5.65 N 3.20 S 10.56

(Säule danach getauscht, Schwefel-Wert stark fehlerbehaftet)

Im Falle von *N,N'*-Bis-(2,6-Dichlorphenyl-*N,N'*-di(2-phenylacetessigsäure)-dibenzothio-phen-*S,S*-dioxid (54) und *N,N'*-Bis-(2,6-Dichlorphenyl-*N,N'*-di(2-phenylacetessigsäure-

ethylester)-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid (**55**) konnte gemäß AAV2 keine Produktbildung erreicht werden.

***N,N'*-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-*N,N'*-diphenyl-dibenzothiophen-*S,S*-dioxid-3,7-diamin (**57**)**



Gemäß AAV4 wird 375 mg (0.50 mmol) **47** eingesetzt. Man erhält 220 mg (0.38 mmol, 76 %) gelben Feststoff, Schmp.: 174 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/400.13 MHz)**  $\delta$  = 9.63 (s, 2H, -OH), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.6 Hz, 2H, 5-H); 7.38 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 4H, 16-H); 7.16-7.13 (m, 6H, 15-, 17-H); 7.07 (m, 6H, 4-, 12-H); 6.93 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,4</sub> = 2.2 Hz, 2H, 2-H); 6.84 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 4H, 11-H).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/100.62 MHz)**  $\delta$  = 155.6 (s, C-13); 149.1 (s, C-1a); 146.1 (s, C-14); 137.8 (s, C-3); 136.7 (s, C-10); 129.8 (d, C-16); 128.7 (d, C-12); 124.6 (d, C-15); 124.2 (d, C-17); 123.2 (d, C-4); 122.5 (d, C-5); 122.2 (s, C-5a); 116.8 (d, C-11); 110.3 (d, C-2).

**MS(EI)** *m/z* (%) = 582 (100) M<sup>+</sup>.

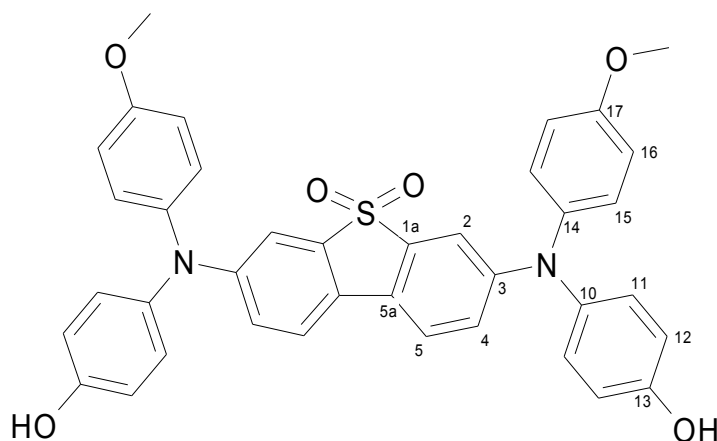
**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 376 (4.59), 422 sh (4.15) [1,4-Dioxan]; 378 (4.59), 432 sh (4.07) [Trichlormethan]; 374 (4.57), 430 sh (4.03) [DMSO]

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3429 (bs); 3036 (w), 2957 (w), 1605 (m), 1592 (s), 1509 (vs), 1492 (s), 1467 (s), 1429 (w), 1330 (m), 1304 (s), 1257 (s), 1220 (m), 1216 (m), 1189 (m), 1162 (w), 1147 (m), 1135 (w), 696 (w), 580 (w), 569 (w), 525 (w).

**Elementaranalyse C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (582.66):**

ber.: C 74.21 H 4.50 N 4.81 S 5.50

gef.: C 74.45 H 4.53 N 4.99 S 5.04

**N,N'-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-N,N'-bis-(4-methoxyphenyl)-dibenzothiophen-S,S-dioxid-3,7-diamin (58)**

Gemäß AAV4 wird 400 mg (0.50 mmol) **48** eingesetzt. Man erhält 232 mg (0.36 mmol, 72 %) eines gelben Feststoffs, Schmp.: 140 °C.

Gemäß AAV4 wird 400 mg (0.50 mmol) **48** eingesetzt. Man erhält 232 mg (0.36 mmol, 72 %) gelben Feststoff, Schmp.: 140 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO[d6]/400.13 MHz)** δ = 9.57 (s, 2H, -OH); 7.65 (d, 2H, 5-H); 7.18 (AA'XX', N = 8.9 Hz, 4H, 16-H); 7.07 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 4H, 12-H); 6.98 (AA'XX', N = 9.0 Hz, 4H, 15-H); 6.82 (AA'XX', N = 8.8 Hz, 4H, 11-H); 3.77 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (DMSO[d6]/100.62 MHz)** δ = 156.8 (s, C-17); 155.4 (s, C-13); 149.7 (s, C-1a); 138.6 (s, C-14); 137.6 (s, C-3); 136.9 (s, C-10); 128.2 (d, C-12); 127.7 (d, C-16); 127.5 (s, C-5a); 122.1 (d, C-4); 121.4 (d, C-5); 116.6 (d, C-11); 115.3 (d, C-15); 108.1 (d, C-2); 55.5 (q, -CH<sub>3</sub>).

**MS(EI)** *m/z* (%) = 642 (100) M<sup>+</sup>.

**UV/Vis** λ<sub>max</sub> (lg ε) [nm] = 378 (4.53), 432 sh (4.02) [1,4-Dioxan]; 380 (4.60), 438 sh (4.04) [Chloroform]; 374 (4.62), 436 sh (4.04) [Ethanol]; 372 (4.58), 438 sh (3.97) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3426 (s), 3036 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1602 (m), 1508 (vs), 1465 (s), 1324 (m), 1296 (m), 1243 (s), 1147 (m), 1034 (m), 829 (w), 717 (w), 582 (w), 564 (w), 525 (w).

**Elementaranalyse C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S (642.74)**

ber.: C 71.01 H 4.70 N 4.36 S 4.99

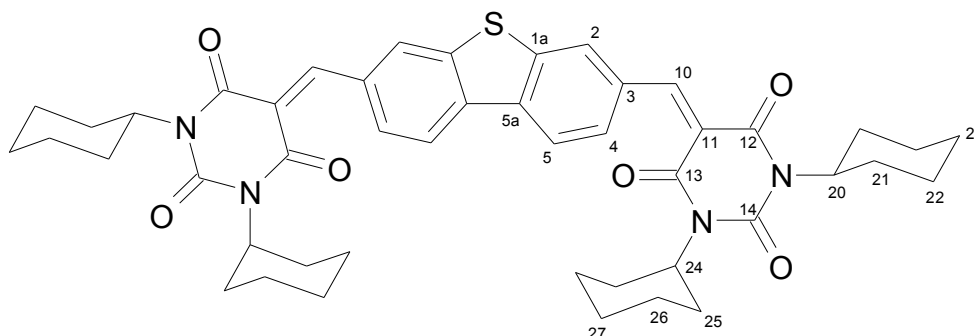
gef.: C 70.83 H 4.98 N 3.93 S 4.40

**N,N'-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-N,N'-bis-(4-methylmercaptophenyl)-dibenzothiophen-S,S-dioxid- 3,7-diamin (59)**: Es konnte gemäß AAV4 kein Produkt isoliert werden.

**RhodaA-DBT-RhodaA (43a)**

Gemäß AAV6 wird 300 mg (1.25 mmol) 2,7-Dibromdibenzothiophen mit 478 mg (2.5 mmol) N-Rhodaninessigsäure umgesetzt. Es fällt ein gelber, in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslicher Feststoff aus, der abfiltriert wird. Das Rohprodukt enthält nach Dünnschichtchromatogramm mind. drei Verbindungen, wie es für eine unsymmetrische Methylerkomponente zu erwarten ist. Durch die schlechte Löslichkeit war eine Trennung nicht möglich.

**2,7-Bis(N,N-Dicyclohexyl-pyrimidin-2,4,6-trion-5-ylidenmethyl)-dibenzothiophen (43b)**



Gemäß AAV6 wird 300 mg (1.25 mmol) 2,7-Dibromdibenzothiophen mit 725 mg (2.5 mmol) N,N-Dicyclohexylbarbitursäure<sup>66</sup> umgesetzt. Nach Säulenchromatographie, SC (Dichlormethan/ SiO<sub>2</sub>), erhält man 710 mg (0.90 mmol, 72 %) eines gelben Feststoffs, Schmp.: >300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)**  $\delta$  = 8.64 (s, 2H, 2-H); 8.57 (s, 2H, 10-H); 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8.4 Hz, 5-H); 8.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,2</sub> = 1.2 Hz, 2H, 4-H); 4.78 – 4.70 (m, 4H, 20-, 24-H); 2.40 – 2.30 (m, 16H, 21-, 25-H); 1.86 – 1.23 (m, 32H, 22-, 23-, 26-, 27-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  /100.62 MHz)**  $\delta$  = 162.4 (s, C-13); 160.7 (C-12); 156.9 (d, C-10); 150.5 (s, C-14); 140.9 (s, C-1a); 137.6 (s, C-5a); 132.4 (s, C-3); 129.7 (d, C-4); 127.9 (d, C-2); 121.7 (d, C-5); 119.5 (s, C-11) 55.8 (d, C-20); 55.2 (d, C-24); 29.2(t, C-21); 29.2 (t, C-25); 26.4 (t, C-23, -27); 25.3 (t, C-22); 25.2 (t, C-26).

**MS(EI)**  $m/z$  (%) = 788 (64)  $\text{M}^+$ , 707 (100)  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{H}$ , 625 (62)  $\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{H}$ , 543 (24)  $\text{M}-3\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{H}$ , 461 (26)  $\text{M}-4\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{H}$ , 433 (30)  $\text{M}-4\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CO}+\text{H}$ .

**UV/Vis**  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 402 (4.76) [1,4-Dioxan]; 410 (4.76) [Trichlormethan]; 404 (4.27) [Ethanol]; 408 (4.58) [DMSO].

**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2937 (m), 2923 (w), 2872 (w), 2855 (w), 1672 (vs) 1650(w), 1572 (w), 1557 (m), 1540 (w), 1409 (m), 1375 (w), 1368 (w), 1355 (w), 1322 (w), 1300 (m), 1209 (w), 1187 (w), 793 (w), 559 (w).

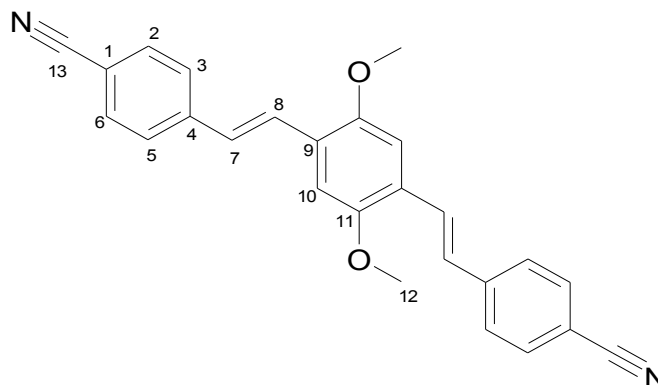
**Elementaranalyse  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$  (789.01 g/mol)**

ber.:	C	70.03	H	6.64	N	7.10	S	4.06
gef.:	C	69.84	H	6.68	N	6.85	S	3.77

**3,7-Di-(bis(phenylsulfonyl)-ethenyl)-dibenzothiophen (43c)**

Gemäß AAV6 wird 300 mg (1.25 mmol) 2,7-Dibromdibenzothiophen mit 340 mg (2.5 mmol) Bis-(phenylsulfonyl)-methan<sup>101</sup> umgesetzt. Es ist auch nach 2 d keine Reaktion nachweisbar, die Edukte werden zurückgewonnen.

#### 6.2.4. 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol (63)



Bei Raumtemp. werden zu einer Lösung von 5.5 g (7.2 mmol) 2,5-Dimethoxy-*p*-xylol-bis(triphenylphosphoniumchlorid) (**61**)<sup>67</sup> und 3.15 g (24 mmol) 4-Cyanobenzaldehyd (**61**) in 130 mL Ethanol unter Feuchtigkeitsausschluß 50 mL (50 mmol) Lithiummethanolat-Lösung (1M in Ethanol) gegeben. Nach 15 h werden die abgeschiedenen gelben Kristalle abgesaugt. Zur Isomerisierung werden diese in der Siedehitze in Trichlormethan gelöst und mit einigen Kristallen Iod für 3 h am Rückfluß gerührt. Der nach dem Erkalten ausfallende Feststoff wird abgetrennt und säulenchromatographisch gereinigt, 1. SC (Dichlormethan/SiO<sub>2</sub>); 2. SC (Pentan: Diethylether 1.5:1/ SiO<sub>2</sub>); 3. SC (Dichlormethan/Diethylether/Cyclohexan2:2:5/SiO<sub>2</sub>). Der so erhaltene gelbe Feststoff wird aus Trichlormethan umkristallisiert, 0.48 g (1.22 mmol, 16.9 %), Schmp.: 291° C. .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS/400.13 MHz)  $\delta$  = 7.59-7.61 (m, 8H, 2,3,5,6-H); 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 16.4 Hz, 2H, 8-H); 7.11 (s, 2H, 10-H); ; 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 16.4 Hz, 2H, 7-H); 3.93 (s, 6 H, 12-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/100.62 MHz)  $\delta$  = 151.8 (s, 11-C); 142.2 (s, 4-C); 132.5 (d, 7-C); 127.5 (d, 5-C); 126.9 (s, 9-C); 126.5 u. 126.8 ( 2 d, 2,6-C u. 8-C); 119.1 (s, 13-C); 110.5 (s, 1-C); 109.3 (d, 10-C); 56.2 (q, 12-C).

MS(EI)  $m/z$  (%) = 392 (100) M<sup>+</sup>; 130(20) C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O.

UV/Vis  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) [nm] = 338 nm (4.50), 410 nm (4.70) [1,4-Dioxan]; 338 nm (4.49), 414 nm (4.68) [Trichlormethan]; 342 nm (4.46), 420 nm (4.67) [DMSO]



**FT-IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3422 (bs, OH); 2961 (s, ArH); 2866 (s, CH); 2833 (m, O-CH<sub>3</sub>), 2222 (vs, CN) 1627 (m, CH), 1263(s, C-O), 1043 (s, C-O), 967 (s, CH).

**Elementaranalyse C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (392.44):**

ber.:            C 79.57      H 5.14      N 7.14

gef.:            C 79.61      H 5.03      N 7.04

**Kristallstrukturbestimmung:** siehe Kapitel 7.1.1.

## 7 Anhang

### 7.1. Röntgenstrukturanalytische Daten

#### 7.1.1. 2,5-Dimethoxy-1,4-bis[2-(4-cyanophenyl)-ethenyl]-benzol

Summenformel	$C_{26}H_{20}N_2O_2$	
Molare Masse	392.44 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 840.24(12)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1490.01(18)$ pm	$\beta = 104.817(10)^\circ$
	$c = 846.62(14)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$1.0247(3)$ nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	$1.272$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.081$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	412	
Kristallgröße	$0.78 \times 0.46 \times 0.22$ mm	
gemessener $\theta$ -Bereich	$3.34$ bis $24.99^\circ$	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 3, -10 \leq l \leq 0$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	2296	
Unabhängige Reflexe	1787 ( $R_{\text{int}} = 0.0120$ )	
Vollständigkeit bei $\theta = 24.99^\circ$	99.6 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	1787 / 0 / 137	
Güte in Bezug auf $F^2$	1.064	
resultierende R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0333$	$wR2 = 0.0888$
R-Werte [sämtliche Daten]	$R1 = 0.0431$	$wR2 = 0.0924$
Größtes Maximum / Minimum	$128$ e nm <sup>-3</sup>	$-211$ e nm <sup>-3</sup>

**Bindungslängen [pm]**

O – C(11)	137.45(15)	O – C(12)	142.20(15)
N – C(13)	114.97(15)	C(1) – C(2)	138.78(18)
C(1) – C(6)	139.54(17)	C(1) – C(13)	144.16(16)
C(2) – C(3)	137.85(17)	C(3) – C(4)	139.79(16)
C(4) – C(5)	140.56(17)	C(4) – C(7)	146.05(16)
C(5) – C(6)	137.50(17)	C(7) – C(8)	133.59(17)
C(8) – C(9)	145.79(16)	C(9) – C(10)	139.77(17)
C(9) – C(11)#1	140.98(17)	C(10) – C(11)	137.83(16)

**Bindungswinkel [°]**

C(11) – O – C(12)	117.21(10)	C(2) – C(1) – C(6)	120.16(11)
C(2) – C(1) – C(13)	120.19(11)	C(6) – C(1) – C(13)	119.65(12)
C(3) – C(2) – C(1)	119.38(11)	C(2) – C(3) – C(4)	121.78(11)
C(3) – C(4) – C(5)	117.72(11)	C(3) – C(4) – C(7)	118.99(11)
C(5) – C(4) – C(7)	123.28(11)	C(6) – C(5) – C(4)	121.02(11)
C(5) – C(6) – C(1)	119.94(11)	C(8) – C(7) – C(4)	127.64(11)
C(7) – C(8) – C(9)	125.67(11)	C(10) – C(9) – C(11)#1	117.50(11)
C(10) – C(9) – C(8)	122.35(11)	C(11)#1 – C(9) – C(8)	120.14(11)
O – C(11) – C(9)#1	115.40(10)	C(10) – C(11) – C(9)#1	120.62(11)
N – C(13) – C(1)	179.27(15)		

**Torsionswinkel [°]**

C(6) – C(1) – C(2) – C(3)	- 0.4	C(13) – C(1) – C(2) – C(3)	179.8
C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	0.6	C(2) – C(3) – C(4) – C(5)	- 0.3
C(2) – C(3) – C(4) – C(7)	179.6	C(3) – C(4) – C(5) – C(6)	- 0.3
C(7) – C(4) – C(5) – C(6)	179.9	C(2) – C(1) – C(6) – C(5)	- 0.1
C(13) – C(1) – C(6) – C(5)	179.7	C(4) – C(7) – C(8) – C(9)	-178.9
C(7) – C(8) – C(9) – C(10)	- 17.5	C(7) – C(8) – C(9) – C(11A)	161.2
C(8) – C(9) – C(10) – C(11)	178.1	C(11A) – C(9) – C(10) – C(11)	- 0.6
C(12) – O – C(11) – C(10)	- 1.7	C(12) – O – C(11) – C(9A)	176.3
C(9) – C(10) – C(11) – O	178.5	C(9) – C(10) – C(11) – C(9A)	0.6

**Durchgeführte Symmetrietransformationen zur Darstellung äquivalenter Atome**

#1            -x+1,-y+1,-z+2

**7.1.2. 2-Chlor-6-phenylmercapto-3,5-dimethyl-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1,7-dion (5j)**

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	
Molare Masse	306.76 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimension der Elementarzelle	a = 1290.1(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 776.04(14) pm	$\beta = 95.248(12)^\circ$
	c = 1360.8(2) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.3566(4) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.502 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.437 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	632	
Kristallgröße	0.58 x 0.26 x 0.10 mm	
gemessener $\theta$ -Bereich	3.01 bis 25.00°	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 0$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4791	
Unabhängige Reflexe	2391 ( $R_{\text{int}} = 0.0382$ )	
Vollständigkeit bei $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	2391 / 169 / 183	
Güte in Bezug auf F <sup>2</sup>	0.871	
resultierende R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0343	wR2 = 0.0736
R-Werte [sämtliche Daten]	R1 = 0.0589	wR2 = 0.0799
Größtes Maximum / Minimum	218 e nm <sup>-3</sup>	-274 e nm <sup>-3</sup>

**Bindungslängen [pm]**

Cl(11) – C(2)	170.6(2)	S(13) – C(6)	175.5(2)
S(13) – C(15)	178.1(2)	O(9) – C(1)	121.7(3)
O(10) – C(7)	120.8(3)	N(4) – C(3)	137.7(3)
N(4) – C(5)	138.0(3)	N(4) – N(8)	138.4(2)
C(1) – C(2)	144.9(3)	C(2) – C(3)	135.2(3)
C(3) – C(12)	147.7(3)	C(5) – C(6)	135.9(3)
C(5) – C(14)	148.3(3)	C(6) – C(7)	146.2(3)
C(15) – C(20)	138.3(3)	C(15) – C(16)	138.4(3)
C(16) – C(17)	138.2(2)	C(17) – C(18)	138.2(3)
C(18) – C(19)	137.9(3)	C(19) – C(20)	138.3(3)

**Bindungswinkel [°]**

C(6) – S(13) – C(15)	105.69(10)	C(3) – N(4) – C(5)	141.91(19)
C(3) – N(4) – N(8)	109.36(16)	C(5) – N(4) – N(8)	108.74(17)
N(4) – N(8) – C(1)	109.64(17)	N(4) – N(8) – C(7)	110.01(17)
C(1) – N(8) – C(7)	140.20(19)	O(9) – C(1) – N(8)	124.9(2)
O(9) – C(1) – C(2)	132.5(2)	N(8) – C(1) – C(2)	102.62(18)
C(3) – C(2) – C(1)	111.36(19)	C(3) – C(2) – Cl(11)	126.73(18)
C(1) – C(2) – Cl(11)	121.91(17)	C(2) – C(3) – N(4)	107.02(19)
C(2) – C(3) – C(12)	130.2(2)	N(4) – C(3) – C(12)	122.72(19)
C(6) – C(5) – N(4)	108.18 (19)	C(6) – C(5) – C(14)	130.0(2)
N(4) – C(5) – C(14)	121.79(19)	C(5) – C(6) – C(7)	110.08(18)
C(5) – C(6) – S(13)	124.58(17)	C(7) – C(6) – S(13)	124.83(16)
O(10) – C(7) – N(8)	124.0(2)	O(10) – C(7) – C(6)	133.1(2)
N(8) – C(7) – C(6)	102.89(18)	C(20) – C(15) – C(16)	119.9(2)
C(20) – C(15) – S(13)	124.50(17)	C(16) – C(15) – S(13)	115.55(17)
C(17) – C(16) – C(15)	120.2(2)	C(18) – C(17) – C(16)	120.1(2)
C(19) – C(18) – C(17)	119.3(2)	C(18) – C(19) – C(20)	121.1(2)
C(15) – C(20) – C(19)	119.3(2)		

**Torsionswinkel [°]**

C(3) – N(4) – N(8) – C(1) - 0.1	C(3) – N(4) – N(8) – C(7) -176.6
C(5) – N(4) – N(8) – C(1) 179.8	C(5) – N(4) – N(8) – C(7) 3.3
N(4) – N(8) – C(1) – O(9) - 179.1	N(4) – N(8) – C(1) – C(2) 0.7
C(7) – N(8) – C(1) – O(9) - 4.2	C(7) – N(8) – C(1) – C(2) 175.5
O(9) – C(1) – C(2) – Cl(11) - 1.7	O(9) – C(1) – C(2) – C(3) 178.7
N(8) – C(1) – C(2) – C(3) - 1.1	N(8) – N(4) – C(3) – C(4) - 0.6
N(8) – N(4) – C(3) – C(12) 177.4	C(5) – N(4) – C(3) – C(2) 179.6
C(5) – N(4) – C(3) – C(12) - 2.4	Cl(11) – C(2) – C(3) – N(4) -178.6
Cl(11) – C(2) – C(3) – C(12) 3.7	C(1) – C(2) – C(3) – N(4) 1.1
C(1) – C(2) – C(3) – C(12) -176.7	N(8) – N(4) – C(5) – C(6) - 2.4
N(8) – N(4) – C(5) – C(14) 179.8	C(3) – N(4) – C(5) – C(6) 177.4
C(3) – N(4) – C(5) – C(14) - 0.4	C(15) – S(13) – C(6) – C(5) -118.2
C(15) – S(13) – C(6) – C(7) 70.8	N(4) – C(5) – C(6) – S(13) -171.5
N(4) – C(5) – C(6) – C(7) - 0.7	C(14) – C(5) – C(6) – S(13) 6.0
C(14) – C(5) – C(6) – C(7) 178.2	N(4) – N(8) – C(7) – O(10) 177.6
N(4) – C(5) – C(6) – C(7) - 2.7	C(1) – N(8) – C(7) – O(10) 2.8
C(1) – N(8) – C(7) – C(6) - 177.6	S(13) – C(6) – C(7) – O(10) - 7.0
S(13) – C(6) – C(7) – N(8) 173.8	C(5) – C(6) – C(7) – O(10) - 179.2
C(5) – C(6) – C(7) – N(8) 1.2	C(6) – S(13) – C(15) – C(16) -178.2
C(6) – S(13) – C(15) – C(20) 1.1	S(13) – C(15) – C(16) – C(17) 178.6
C(20) – C(15) – C(16) – C(17) - 0.7	C(15) – C(16) – C(17) – C(18) - 0.5
C(16) – C(17) – C(18) – C(19) 1.1	C(17) – C(18) – C(19) – C(20) - 0.5
S(13) – C(15) – C(20) – C(19) -178.0	C(16) – C(15) – C(20) – C(19) 1.3
C(18) – C(19) – C(20) – C(15) - 0.6	

## 7.2. Messaufbau zur Messung der TPE-Spektren

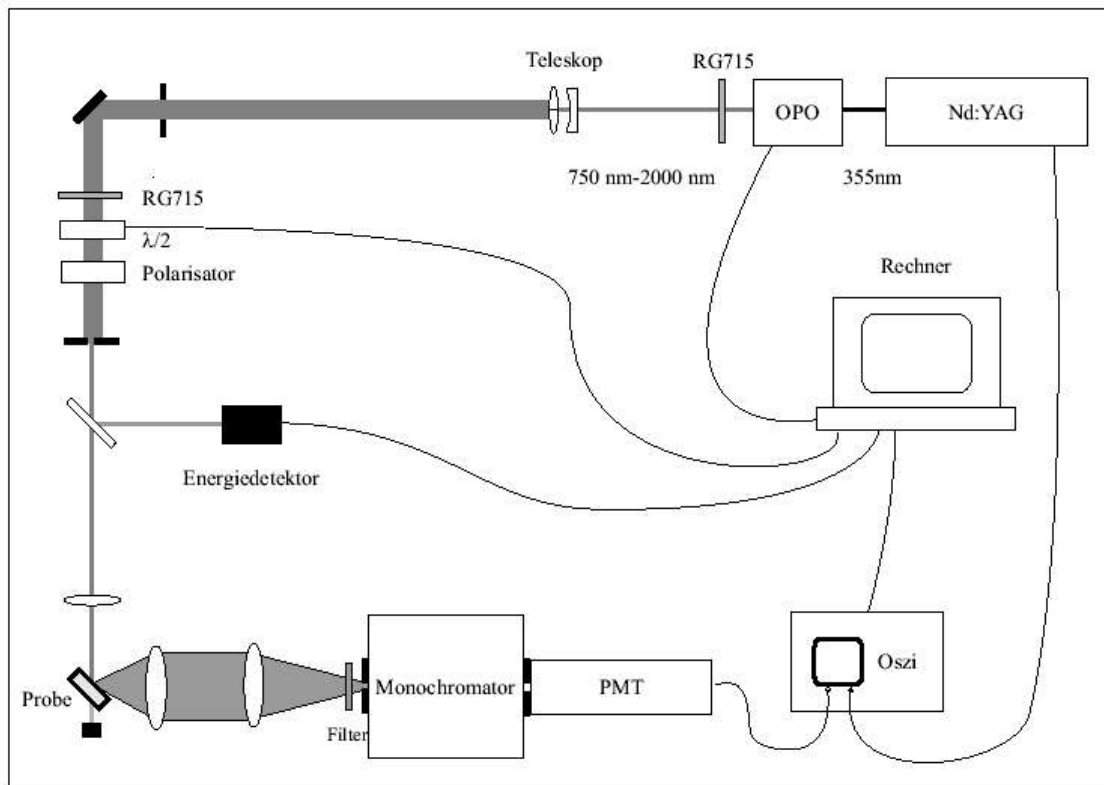


Abbildung 76: Messaufbau<sup>80</sup> des Arbeitskreis Schwörer, Lehrstuhl für Experimentalphysik der Universität Bayreuth

### Nd:YAG-Laser

Wellenlänge  $\lambda = 355 \text{ nm}$

Pulslänge  $t = 3 \text{ ns}$

Coherent Infinity TM

Pulsenergie  $E = 150 \text{ mJ}$

Pulswiederholfrequenz  $f = 10 \text{ Hz}$

### OPO (= optoparametrischer Oszillator) GWU-Modell VisIR

BBO-Kristall mit Phasematching Type I

Durchstimmbarkeit: 410 – 700 nm um die Idler-Welle von 750 -2000 nm

res. Pulsenergie:  $\sim 20 \text{ mJ}$  (wellenlängenabhängig)

res. Pulslänge: 2.4 ns

### Energiedetektor

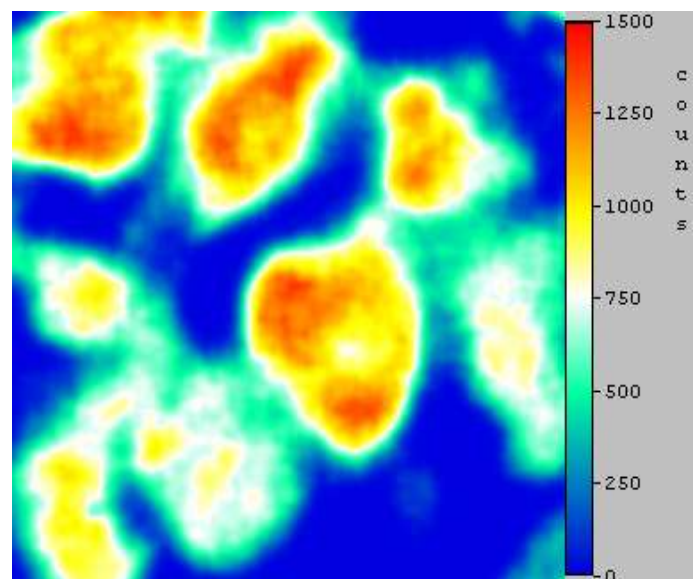
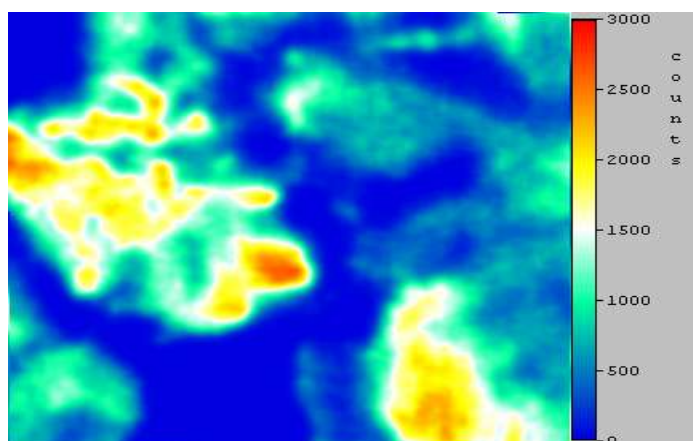
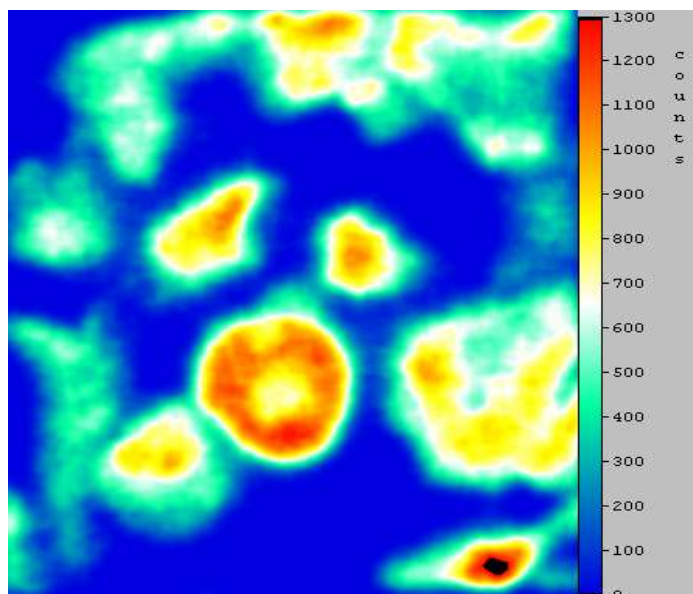
Molelectron 2000 Joulemeter mit J3-09 Messkopf

### PMT (=Photomultiplier)

Thorn EMI S20 (Trialkali)photokathode

**Oszi (Digitales Speicheroszilloskop)** Tektronix TDS 520, 500 MHz, 500 MS/s

### 7.3. Weitere TPLSM-Bilder von Fibroblasten





## 7.4. TPA-Koeffizienten der Bimane

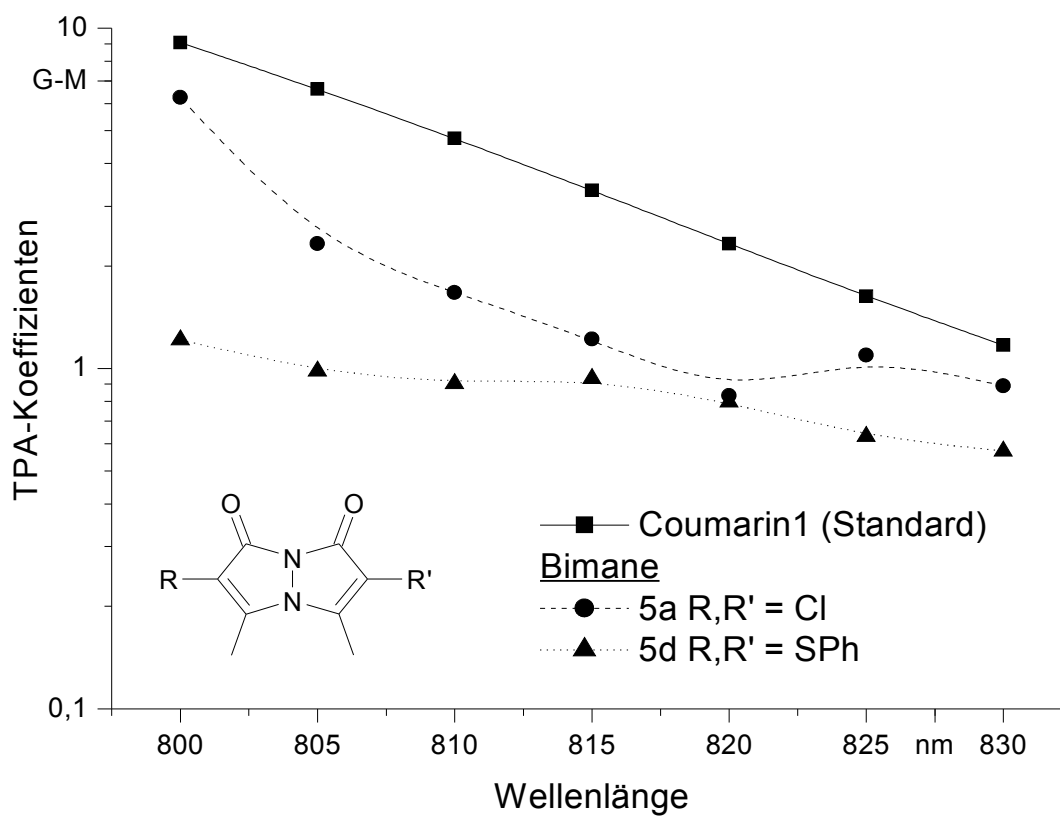


Abbildung 77: TPA-Koeffizienten der Bimane 5a,d aufgetragen gegen die Anregungswellenlänge.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] L. R. Milgrom; *The colours of Life – An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and related Compounds*, Oxford University Press **1997**.
- [2] R. K. Pandey, F.-Y. Shiau, C. J. Medforth, T. J. Dougherty, K. M. Smith; *Tetrahed. Lett.* **1990**, *31*, 7399 – 7402.
- [3] M. Göppert-Mayer; *Ann. Phys. Lpz.* **1931**, *9*, 273 – 294.
- [4] W. Kaiser, C. G. B. Garrett; *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229 – 231.
- [5] W. L. Peticolas; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1967**, *18*, 233 – 260.
- [6] D. Fröhlich, D. Stagginus, E. Schönherr; *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 1032 – 1034.
- [7] M. McClain; *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 129 – 135.
- [8] R. R. Birge; *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 138 – 146.
- [9] M. R. Topp, R. M. Rentzepis; *Phys. Rev. A* **1971**, *3*, 358 – 364.
- [10] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb; *Science* **1990**, *248*, 73 – 76.
- [11] P. N. Prasad, D. J. Williams; *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [12] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195 – 242.
- [13] S. J. Zilker; *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1*, 72 – 87.
- [14] J. D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Prasad; *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1041– 1071.
- [15] W. Denk; *Photonics Spectra* **1997**, 125 – 130.
- [16] R. M. Williams, D. W. Piston, W. W. Webb; *FASEB Journal* **1994**, *8*, 804 – 813.
- [17] „<http://www.zeiss.de/C12567BE00459794?Open>“
- [18] „<http://cellscience.bio-rad.com/products/multiphoton/Radiance2100MB/default.htm>“
- [19] M. Fricke; *Parallel-Processing in der Zweiphotonen-Laserrastermikroskopie, Diplomarbeit Universität Bielefeld*, **2000**.
- [20] S. Maiti, J. B. Shear, R. M. Williams, W. R. Zipfel, W. W. Webb; *Science* **1997**, *275*, 530 – 532.
- [21] M. Schrader, K. Bahlmann, S. W. Hell; *Optik* **1997**, *104*, 116 – 124.
- [22] D. Yelin, Y. Silberberg; *Opt. Express* **1999**, *5/8*, 169 – 175.
- [23] (a) T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 8206–8210.  
(b) T. A. Klar, M. Dyba, S. W. Hell; *Apl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 393 – 396.
- [24] J. G. Walker; *Opt. Comm.* **2001**, *189*, 221 – 226.

- [25] W. Hoheisel, W. Jacobsen, B. Lüttge, W. Weiner; *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 663 – 668
- [26] B. A. Reinhardt; *Photonics Science News* **1999**, 4, 21 – 34.
- [27] R. R. Birge, B. Parsons, Q. W. Song, J. R. Tallent in: J. Jortner, M. Ratner; *Molecular Electronics*, Blackwell Science Ltd. Oxford, 1. Aufl. **1997**, 438 – 471.
- [28] Y. C. Liang, D. A. Oulianov, S. Dvornikov, I. V. Tomov, P. M. Rentzepis in: V. M. Agranovic, F. Kajzar; *Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications, Nato Science Series 3 High Technology – Vol. 79*; Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1. Aufl. **2000**, 1 – 20.
- [29] J. H. Strickler, W. W. Webb; *Adv. Mater.* **1993**, 5, 479 – 481.
- [30] B. H. Cumpston, J. E. Ehrlich, L. L. Erksine, A. A. Heikal, Z.-Y. Hu, I.-Y. S. Lee, M. D. Levin, S. R. Marder, D. J. McCord, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 488, 217 – 225.
- [31] T.J. Bunning, S.M. Kirkpatrick, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, D.W. Tomlin; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2842 – 2844.
- [32] R. Dagani; *Chem. Eng. News* **2002**, 80, 9.
- [33] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, Ch. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder; *Science* **2002**, 296, 1106 – 1109.
- [34] W. Zhou, S. M. Kuebler, D. Carrig, J. W. Perry, S. R. Marder; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1897 – 1901.
- [35] Y. Boiko, J. M. Costa, M. Wang, S. Esener; *Opt. Express* **2001**, 8, 571.
- [36] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. H. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry; *Nature* **1999**, 389, 51 – 54.
- [37] <http://www.fpmicro.com>
- [38] C. Xu, W. W. Webb; *J. Opt. Chem. Soc. Am. B* **1996**, 13, 481 – 491.
- [39] G.S. He, G.C. Xu, P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, J.C. Bhatt, A.G. Dillard; *Opt. Lett.* **1995**, 20, 435 – 437.
- [40] G.S. He, J.D. Bhawalkar, C.F. Zhao, P.N. Prasad; *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2433 – 2435.
- [41] D. Beljonne, J. L. Brédas, M. Cha, W. E. Tourellas, G. I. Stegeman, J. W. Hofstraat, W. H. G. Horsthuis, G. R. Möhlmann; *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 7834 – 7843.
- [42] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I.-Y. S. Lee, Z.-H. Hu, H. Röckel, S. R. Marder, J. W. Perry; *Opt. Lett.* **1997**, 22, 1843 – 1845.

- [43] S. Barlow, D. Beljonne, J.-L. Brédas, B. H. Cumpston, J.-Y. Fu, J. E. Ehrlich A. A. Heikal, T. Kogej, M. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, S. Thayumanvan, X. L. Wu; *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1116.
- [44] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, C. Xu; *Science* **1998**, *281*, 1653 – 1656.
- [45] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Brédas; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500 – 9510.
- [46] S. J. K. Pond, M. Rumi, M. D. Levin, T. C. Parker, D. Beljonne, M. W. Day, J.-L. Brédas, S. R. Marder, J. W. Perry; *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11470 – 11480.
- [47] B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Y. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863 – 1874.
- [48] (a) K. D. Blefield, K. J. Schaefer, W. Mourad, B. A. Reinhardt; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4475 – 4481.  
(b) G. S. He, J. Swiatkiewicz, Y. Jiang, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, L.-S. Tan, R. Kannan; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4805 – 4810.  
(c) J. W. Baur, M. D. Alexander Jr., M. Banach, L. R. Denny, B. A. Reinhardt, R. A. Vala, P. A. Fleitz, S. M. Kirkpatrick; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2899 – 2906.  
(d) K. D. Blefield, D. J. Hagen, E. W. Van Stryland, K. J. Schäfer, R. A. Negres; *Org. Lett.* **1999**, *10*, 1575 – 1578.
- [49] (a) L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce; *Chem. Commun.* **1999**, 2055 – 2056.  
(b) L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2156 – 2159.
- [50] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, G. S. He, K.-S. Kim, S.-J. Chung, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2838 – 2841.
- [51] O.-K. Kim, K.-S. Lee, H.Y. Woo, K.-S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad; *Chem Mater.* **2000**, *12*, 284 – 286.
- [52] B. R. Cho, M. J. Piao, K. H. Son, S. H. Lee, S. J. Yoon, S.-J. Jeon, Minehaeng Cho; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3907 – 3916.

- [53] O. S. Pyun, W. Yang, M.-Y. Jeong, S. H. Lee, K. M. Kang, S.-J. Jeon, B. R. Cho; *Tetrahed. Lett.* **2003**, *44*, 5179 – 5182.
- [54] A. Etienne, G. Izoret; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, *8*, 2897 – 2901.
- [55] Z. Yoshida, H. Ogoshi, T. Tokumitsu; *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2987 – 2993.
- [56] E. M. Kosower, B. Pazhenchevsky, E. Hershkowitz; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6516 – 6523.
- [57] E. M. Kosower, B. Pazhenchevsky; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4983 – 4993
- [58] S. Gronowitz, T. Dahlgren; *Chem. Scr.* **1977**, *12*, 57 – 67.
- [59] S. Yoshida, M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3077 – 3081.
- [60] P. Fournari, R. Guillard, M. Person; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, *11*, 4121 – 4126.
- [61] R. Guillard, P. Fournari, M. Person; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, *11*, 4115 – 4120.
- [62] K. Takagi, N. Hayama, K. Sasaki; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1887 – 1890.
- [63] W. Steinkopf; *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *527*, 272.
- [64] S. Gronowitz; *Acad. Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1393 – 1395.
- [65] T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2467 – 2478
- [66] A. K. Bose, S. Garrat; *Tetrahedron* **1963**, *19*, 85 – 89.
- [67] H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, S. Leuninger, K. Müllen; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2095 – 2101.
- [68] J. B. Bremner, P. A. Keller, S. G. Pyne, A. D. Robertson, B. W. Skelton, A. H. White, H. M. Witchard; *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 535 – 540.
- [69] J. J. Eisch, L. E. Hallenbeck, K. I. Han; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7763 – 7767.
- [70] J.-P. Canselier, S. Domenech, S. Stankovsky, S. Gautier; *Can J. Chem.* **1982**, *60*, 862 – 871.
- [71] K. Tomohiko, T. Ueda; *Yakugaku Zasshi* **1980**, *80*, 1651 – 1654.
- [72] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158 – 1174.
- [73] J.R. Geigy AG **1968**, Patent-Nr. GB1132318; *Chem. Abstr.* **70**, **1969**, 57455b.
- [74] (a) V. Kadiera; *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 3575 - 3578.  
(b) Dahl Co.; Patent-Nr. DE 106511; *Fortschr. Teerfarbenfabr. Verw. Industriezweige* **5**, 453.
- [75] U. K. Singh, E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14104 – 14114.
- [76] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144 – 1157.

- [77] A. R. Murci, S. L. Buchwald in: N. Miyaura (Edt.) *Topics in Current Chemistry 219: Cross-Coupling Reactions – A Practical Guide*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2002**, 131 – 197.
- [78] R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6479 – 6486.
- [79] T. Nakaya, M. Imoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1547 – 1551
- [80] D. Scherer; *Einfluß der Molekülstruktur auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Oligosquarainen und rigidisierten Merocyaninen*. Dissertation, Universität Bayreuth, **2001**.
- [81] M. Burke-Laing, M. Laing; *Acta Cryst (B)* **1976**, 32, 3216.
- [82] (a) B. Peker; *Visualisierte Zweiphotonenrastermikroskopie zur Aufklärung von biologischen Transportprozessen*, Diplomarbeit; TU Braunschweig **2002**.  
(b) R. Chircu; *Einzelmolekülnachweis mit einem zeitlich auflösenden Zweiphotonenmikroskop*, Diplomarbeit; TU Braunschweig, **2001**.
- [83] W. Demtröder, *Laser-Spektroskopie*, Springer, Berlin **1991**.
- [84] Ch. Bühler, C. Y. Dong, P. T. C. So, T. French, E. Gratton; *Biophys. J.* **2000**, 79, 536 – 549.
- [85] (a) D. S. Elson, J. Siegel, S. E. D. Webb, S. Levenque-Fort, M. J. Lever, P. M. W. French, K. Lauritsen, M. Wahl, R. Erdmann; *Opt. Lett.* **2002**, 16, 1490 – 1411.  
(b) W. Becker, A. Bergmann, K. König, U. Tirlapur; *SPIE BIOS* **2001**, 1 – 6.  
(c) A. Schönle, M. Glatz, S. W. Hell; *Appl. Optics* **2000**, 39, 6306 – 6311.  
(d) A. Diaspro, G. Chirico, F. Federici, F. Cannone, S. Beretta, M. Robello; *Biomed. Opt.* **2001**, 6, 300 – 310.
- [86] R. Niesner; pers. Mitteilung.
- [87] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Aufl., **1990**, 638 – 659.
- [88] G. M. Sheldrick; Universität Göttingen.
- [89] E. Nanda, *Indian J. Chem.* **1975**, 52, 533 – 537.
- [90] S. Furukawa, J. Igarashi, M. Watanabe, T. Kinoshita; *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, 38, 227 – 229.
- [91] H. J. Bestmann, C. Geissmann; *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 282 – 287.
- [92] A. Silveira, T. J. Weslowski, T. A. Weil, V. Kumar, J. P. Gillespie; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1971**, 48, 661 – 664.
- [93] L. A. Carpino, P. H. Terry, S. D. Thatte; *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2867 – 2873.
- [94] L. A. Carpino; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 80, 599 – 601.

- 
- [95] S. Lawesson, *Arkiv Kemi* **1957**, *11*, 373 – 380.
- [96] U. Dahlmann, R. Neidlein; *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 755 – 766.
- [97] A. Alberti, I. Graci, P. Stipa, P. Sgarabotto, F. Ugozzoli; *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3031 – 3040.
- [98] K. Yoshida, T. Fueno; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4145 – 4147.
- [99] R. M. Acheson, J. K. Stubbs; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, *1*, 899 – 903.
- [100] Z. P. Demko, M. Bartsch, K. B. Sharpless; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2221 – 2223.
- [101] H. Stetter, B. Riberi; *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 1262 – 1370.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Michael Kröner  
geboren: 11.02. 1971 in Braunschweig  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1977 – 1981 Grundschole Heinrichstraße in Braunschweig  
1981 – 1983 Orientierungsstufe Franz'sches Feld in Braunschweig  
1983 – 1991 Gymnasium Kleine Burg in Braunschweig  
1989 dreiwöchiges Betriebpraktikum am Fraunhofer Institut für Holz-  
forschung „Wilhelm Klauclitz-Institut“  
03.06.1991 allg. Hochschulreife

## Hochschulstudium

Okt. 199 – Okt.1998 Studium der Chemie an der Technischen Universität „Carolo  
Wilhelmina“ zu Braunschweig  
März 1995 Diplomvorprüfung  
Oktober 1998 Diplomhauptprüfung  
Thema der Diplomarbeit: Chromophore mit Bis-(phenylsulfonyl-)  
ethenyl-Akzeptoren für nichlinear optische Anwendungen.  
Betreuer: Prof. Dr. W. Grahn  
Jan. 1999 – Jan. 2004 Anfertigung der Dissertationsarbeit am Institut für Organische  
Chemie. Betreuer: Prof. Dr. W. Grahn und Prof. Dr. H. Hopf  
Okt. 1998 – Sept. 2002 wiss. Mitarbeiter / Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der  
TU Braunschweig  
Okt. 2002 – Nov. 2003 wiss. Mitarbeiter / Hilfskraft am Institut für Hochfrequenztechnik  
der TU Braunschweig



### Allgemeine Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

- 1) W. Grahn, H.-H. Johannes, U. Lawrentz, M. Kröner, A. Feldner, M. Welscher, Th. Fehn, M. Schwörer; Colorchem '98, Spindleruv Mlyn, Czech Republic, **17.-21.05.1998**: *Oligomeric Cyanines and Squaraines*.
- 2) M. Brandes, P. Makedonski, M. Beckmann, M. Kröner, H.-H. Johannes, S. Wiese, W. Kowalsky; GESA-Symposium VDI-Berichte Nr. 1757 Braunschweig **2003**, 167 – 174: *Neue Konzepte für faseroptische Chloridsensoren in der Bauwerksüberwachung*.
- 3) M. Brandes, P. Makedonski, M. Beckmann, M. Kröner, H.-H. Johannes, S. Wiese, W. Kowalsky; 4<sup>th</sup> Int. Workshop on Structural Health Monitoring, Stanford CA **2003**: *New Designs of fiber-optical Sensors in Structural Health Monitoring*.